

SÉRIE A, n° 886

N° D'ORDRE :

1701

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques JOANNIS

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CATALYSE.
COMBINAISON DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE EN PRÉSENCE
DE CATALYSEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 décembre 1921 devant la Commission d'examen

Président : MM. JANET.

Examineurs } H. LE CHATELIER.
CHABRIÉ.

ÉDITIONS

DE " LA VIE UNIVERSITAIRE "

13, Quai de Conti, PARIS

1921

SÉRIE A, N° 886

N° D'ORDRE :

1701

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques JOANNIS

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CATALYSE.
COMBINAISON DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE EN PRÉSENCE
DE CATALYSEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 décembre 1921 devant la Commission d'examen



Président : MM. JANET.

Examineurs { H. LE CHATELIER.
CHABRIÉ.

ÉDITIONS

DE " LA VIE UNIVERSITAIRE "

13, Quai de Conti, PARIS

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

P. PUISEUX.

Profess. honoraires. } VÉLAIN.

BOUSSINESQ

BOUTY.

E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.

G. BONNIER Botanique.

KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.

GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.

HALLER..... Chimie organique.

JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

JANET..... Electrotechnique générale.

WALLERANT..... Minéralogie.

ANDOYER..... Astronomie.

PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.

HAUG..... Géologie.

H. LE CHATELIER. Chimie générale.

G. BERTRAND.... Chimie biologique.

M^{me} P. CURIE..... Physique générale.

CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés)

C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.

G. URBAIN..... Chimie minérale.

EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.

MARCHIS..... Aviation.

JEAN PERRIN..... Chimie physique.

G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie compar.

ABRAHAM..... Physique.

Professeurs..... } CARTAN..... Mécanique rationnelle.

CL. GUICHARD.... Géométrie supérieure.

LEBESGUE..... Application de l'analyse à la géométrie.

LAPICQUE..... Physiologie.

GENTIL..... Géographie physique.

VESSIOT..... Calcul différentiel et calcul intégral.

COTTON..... Physique théorique et physique céleste.

DRACH..... Mathématiques générales.

CH. FABRY..... Physique. —

CHARLES PÉREZ ... Zoologie, anatomie, physiol. comparée

DANGEARD..... Botanique (P. C. N.).

N... Botanique.

N... Physique.

LEDUC..... Physique.

HEROUARD..... Zoologie.

LÉON BERTRAND.. Géologie.

RÉMY PERRIER ... Zoologie (Enseignement P. C. N.).

LESPIEAU..... Chimie.

SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.

RABAUD..... Biologie expérimentale.

PORTIER..... Physiologie.

BLAISE..... Chimie organique.

PÉCHARD Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MON PÈRE

A MON MAITRE

MONSIEUR HENRY LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

INTRODUCTION

Les idées sur la catalyse ont évolué depuis le temps où Berzélius, groupant le premier certains faits d'expérience, attribuait des propriétés catalytiques à un corps lorsque, « par sa seule présence, et non par ses affinités chimiques, il peut éveiller des affinités assoupies à cette température », jusqu'à Ostwald qui appelle catalyseur tout corps qui « sans apparaître dans le produit final d'une réaction, en modifie la vitesse » : définition ne préjugant rien sur le mécanisme de la catalyse, mais si générale qu'elle amènerait à ranger parmi les catalyseurs tous les dissolvants lorsqu'ils n'interviennent pas dans le produit final de la réaction car ils accélèrent la vitesse des réactions toujours si lentes entre corps solides.

Quant aux applications pratiques des phénomènes catalytiques elles sont aujourd'hui très nombreuses : c'est grâce à un emploi magistral des propriétés catalytiques des métaux réduits à basse température que MM. Sabatier et Senderens ont pu doter la Chimie organique de toute une série de nouvelles méthodes simples de préparation de très nombreux composés organiques : industriellement aussi, certains procédés sont

basés essentiellement sur des méthodes catalytiques : la fabrication de l'acide sulfurique notamment, soit par le procédé des chambres de plomb, soit par le procédé de contact ; ou bien encore la fabrication toute récente¹ de l'ammoniaque par union directe de l'hydrogène et de l'azote en présence de catalyseurs.

C'est dire tout l'intérêt qui s'attache à la connaissance du mécanisme même de la catalyse.

On constate dans de nombreux cas que, bien que les corps en présence ne soient pas en équilibre stable, cet équilibre n'est pas atteint spontanément et l'on attribue ce fait à l'existence de résistances passives comparables à des frottements : ces résistances retardent l'établissement de l'équilibre, elles peuvent même empêcher toute réaction visible.

Le catalyseur, dont on a comparé le rôle à celui d'une goutte d'huile dans un rouage, aurait pour effet de diminuer les résistances passives : le catalyseur, n'est pas une source d'énergie : il n'accélère ou ne rend matériellement possibles que des réactions qui tendent à se produire spontanément.

L'action des catalyseurs a été souvent comparée à celle d'une élévation de température : elle en diffère toutefois, lorsqu'il s'agit d'une réaction limitée, sur un point important : en effet, l'augmentation de la température, outre un accroissement de la vitesse de réaction, amène un déplacement de l'équilibre alors que la présence du catalyseur ne modifie pas la limite de la réaction, mais seulement la vitesse avec laquelle cette limite est atteinte.

On a groupé les différentes actions catalytiques en un certain nombre de types selon le milieu où elles s'effectuent : on distingue par exemple la catalyse en milieu physiquement sursaturé : l'action d'un cristal sur une solution sursaturée en est l'exemple classique : cette catalyse est actuellement la mieux connue ; la catalyse en milieu homogène : il n'y a qu'une seule phase en présence : l'exemple classique de ce type étant l'inversion du saccharose en présence d'acides étendus ; la catalyse en milieu hétérogène : à ce type appartiennent les catalyses par la mousse de platine ou les métaux réduits ; enfin on range dans un groupe spécial l'action catalytique des solutions colloïdales et des diastases.

Pour ce qui est du mécanisme même de l'action catalytique, on envisage généralement deux modes d'action principaux qui d'ailleurs peuvent se superposer : l'un, d'ordre chimique, où le catalyseur donne avec l'un des corps en présence un composé, susceptible de réagir à son tour sur l'autre corps en présence en donnant le produit final de la réaction et en régénérant le catalyseur, ce qui permet à la réaction de se poursuivre : il semble bien qu'il en soit ainsi dans de nombreux cas ; l'autre mode d'action est d'ordre physique : il se présente plus particulièrement dans le cas de milieu hétérogène : de nombreux corps, alors qu'ils ne semblent posséder d'affinité chimique pour aucun des corps en présence, catalysent néanmoins très évidemment leur réaction : ces catalyseurs présentent généralement un état physique spécial caractérisé par une division

extrême, une très grande surface, de faibles rayons de courbure, une grande porosité, etc., ils donnent généralement lieu à certains phénomènes particuliers, tels qu'occlusion de gaz, adsorption de sels, suspension colloïdale, etc., etc. Leur pouvoir catalytique semble devoir être rapproché de ces propriétés : des théories faisant intervenir soit des phénomènes de dissolution ou de condensation, comparables à une augmentation de pression, soit des tensions électriques ou encore capillaires au voisinage des surfaces de séparation, ont été esquissées : l'avenir dira ce qu'il en faut penser.

Pour parvenir à une connaissance plus précise du mécanisme même des phénomènes catalytiques, il est nécessaire de se livrer d'une façon systématique à des mesures quantitatives sur de nombreux cas particuliers de réactions catalysées des divers types, en étudiant notamment les vitesses de réaction : ce n'est que par la suite, en rapprochant les résultats ainsi obtenus, que l'on peut espérer ramener l'explication de tous les phénomènes observés à un petit nombre de causes simples et à en dégager les lois, ce qui est le but de toute science : cette étude, dont on conçoit l'étendue, a déjà été commencée : le présent travail a pour but de fournir un certain nombre de mesures, autant que possible quantitatives, sur une réaction catalytique particulière en milieu hétérogène.

La réaction étudiée était la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène ; cette réaction a déjà servi à de nombreux travaux : Van t'Hoff, Meyer et Raum,

Héliér, Bodenstein, Berthelot l'ont notamment étudiée à différents points de vue.

Cette réaction, outre une certaine facilité de production du « gaz tonnant » ($2\text{H}^2 + \text{O}^2$) par électrolyse, avait l'avantage de se prêter facilement à des catalyses des deux types, tant physique, grâce surtout à la présence de l'hydrogène, que chimique par oxydations et réductions successives ; en outre, la réaction est, comme on sait, pratiquement irréversible jusqu'au delà de 1.000° , ce qui permettait de faire varier la température de réaction dans de larges limites sans amener le déplacement de l'équilibre.

Un point particulier était, de plus, intéressant à élucider : Héliér, en effet, en étudiant la combinaison du « gaz tonnant » avait obtenu à chaque température une limite à la réaction ; cette limite variant avec la température d'expérience, bien que celle-ci fut toujours de beaucoup inférieure à celle où la décomposition de l'eau devient perceptible, ce qui avait amené à envisager l'existence de « faux équilibres » : Bodenstein, au contraire, en reprenant ces expériences dans de meilleures conditions expérimentales, n'avait obtenu rien de semblable.

Le présent travail comprendra trois parties, chacune d'elles ayant trait à l'une des trois méthodes employées pour mesurer la proportion du gaz combiné : 1^o méthode par variation du volume gazeux à pression constante ; 2^o méthode à volume constant par variation de la pression après condensation de l'eau formée ; 3^o méthode à volume constant par variation de pression

mais sans condensation de l'eau formée : la réaction se passant en tube scellé, la pression étant donnée par un manomètre en verre à déformation élastique, genre Bourdon.

Dans chacune de ces parties, on traitera successivement les points suivants ; 1° but poursuivi ; 2° principe de la méthode et dispositif schématique ; 3° dispositif expérimental ; 4° marche d'une expérience ; 5° calculs de la proportion d'eau formée, facteurs influant sur la réaction, degré de précision de la méthode ; 6° expériences préliminaires de contrôle.

Ensuite, pour chacun des différents catalyseurs employés, justification du choix du catalyseur, traitement et dimensions des divers échantillons, résultats bruts des expériences sous forme de tableaux ou de courbes, puis mise en évidence de l'influence des différents facteurs, dans certains cas, recherches spéciales destinées à élucider certains points, enfin conclusions pour chaque catalyseur.

Une conclusion générale groupera à la fin les résultats obtenus.

Ce travail, interrompu par la guerre, a été presque entièrement fait à la Sorbonne, au Laboratoire de Chimie Générale, et je ne saurais suffisamment remercier mon maître, M. le professeur H. Le Châtelier, membre de l'Institut, qui a bien voulu m'en indiquer le sujet et dont les conseils journaliers, aussi bien sur les détails expérimentaux que sur les idées directrices, m'ont grandement facilité ces recherches parfois délicates ; je remercierai également M. le professeur

Chabrié, directeur de l'Institut de Chimie appliquée dont la bienveillante hospitalité m'a permis l'achèvement de ce travail et aussi M. Guichard, Maître de Conférences, dont les conseils éclairés ne m'ont jamais fait défaut.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODE DU COURANT GAZEUX

CHAPITRE PREMIER

Les auteurs qui se sont occupés de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène ont étudié, sans recourir d'ordinaire à l'intervention d'un catalyseur spécial, l'influence de l'élévation de température sur le début de la réaction ; celle-ci, pratiquement nulle à la température ordinaire, devient, comme l'a montré M. H. Le Chatelier (1), explosive à 550° ; la mesure de la vitesse de réaction a été ensuite entreprise.

Deux méthodes ont été principalement utilisées : dans la première, un volume connu de gaz tonnant était mis en tube scellé, puis porté pendant un temps connu à température fixe : on mesurait ensuite la quantité de gaz tonnant non combiné : Van t'Hoff, Meyer et Raum (2), puis Berthelot (3) ont opéré de la sorte :

1. H. LE CHATELIER, *C. R.*, t. XCI, p. 825 (1880).

2. MEYER et RAUM, *Berichte D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 2804 (1896).

3. BERTHELOT, *Ann. Ch. et Phys.* (7), t. XIII, p. 30 (1898).

Berthelot qui, lui, opérait en présence de catalyseur, a pu mettre en évidence de la sorte, dès 280°, l'influence catalytique des déshydratants alcalins, malheureusement, les très grandes divergences entre les résultats d'une expérience à l'autre s'opposent à toute mesure quantitative.

Dans la seconde méthode, que nous appellerons du courant gazeux, on opérait par variation de volume sous pression constante : on faisait passer un volume connu de gaz tonnant avec une vitesse d'écoulement constante et réglable dans une enceinte maintenue à la température choisie ; on mesurait ensuite la quantité de gaz tonnant restant.

Héliér (1) qui, le premier, employa cette méthode, faisait passer graduellement le gaz tonnant contenu dans un gazomètre jaugé dans un tube en porcelaine chauffé à la température choisie, puis recueillait et pesait l'eau formée : c'est ainsi qu'il conclut à l'existence, à chaque température, d'une limite à la réaction : son mode opératoire, critiquable à bien des points de vue, manquait d'exactitude.

Bodenstein (2) reprit et améliora cette méthode en employant l'électrolyse pour la production régulière d'un courant de gaz tonnant et en comparant le volume du gaz tonnant recueilli après passage dans un tube de porcelaine maintenu à température fixe, au volume normalement produit par l'électrolyse ; il étudia ainsi la vitesse de réaction sans retrouver la limite d'Héliér

1. HÉLIER, *Ann. Ch. et Phys.* (7), t. X, p. 529 (1897).

2. BODENSTEIN, *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. XXIX (1899).

et conclut à une réaction trimoléculaire ; il constata qu'en réalité la réaction n'avait pas lieu dans la masse même du gaz tonnant mais uniquement sur les parois des vases en porcelaine selon un processus catalytique.

C'est cette méthode que j'ai tout d'abord utilisée après l'avoir modifiée à mon tour.

MONTAGE SCHÉMATIQUE ET DIFFICULTÉS EXPÉRIMENTALES. — La méthode est théoriquement simple : deux voltamètres, montés en série, sont parcourus par un même courant électrique et donnant des volumes égaux de gaz tonnant ; l'un des voltamètres, qui sert de témoin, débouche directement sur la cuve à mercure, l'autre n'y débouche qu'après passage sur le corps catalyseur en expérience maintenu à température constante ; après un certain temps nécessaire pour assurer un régime stable, on commence à recueillir simultanément en notant l'heure, le gaz sortant des deux voltamètres ; au bout d'un temps convenable, on cesse de les recueillir et on mesure les volumes obtenus ; la différence indique la quantité de gaz tonnant combiné.

Dans la pratique, on rencontre certaines difficultés : étant donné le faible pouvoir catalytique du kaolin, plus spécialement étudié par cette méthode, pour obtenir des quantités combinées notables, il faut employer de faibles vitesses de passage du mélange tonnant : par suite, à moins de prolonger considérablement les expériences, on est obligé d'opérer sur de petits volumes de gaz, de 40 à 100 cc. généralement,

mais aussi, parfois, bien que le plus rarement possible, de 20 à 25 cc. : d'où nécessité d'opérer très exactement, donc obligation de recueillir sur le mercure et de mesurer le gaz dans une jauge à mercure avec toute la précision désirable.

Les gaz étant recueillis dans des éprouvettes par dégagement sur la cuve à mercure, on ne peut espérer une précision supérieure en valeur absolue au volume d'une bulle gazeuse. Dans les premiers essais, faits sans précaution spéciale, les bulles avaient un volume de 0 cc.5 environ et se succédaient rapidement par séries suivies d'un assez long temps d'arrêt, ce qui pouvait amener des erreurs considérables ; on a donc, d'une part, diminué au possible le volume de l'appareil et de plus, après un certain nombre d'essais, on est arrivé à un dispositif simple permettant d'obtenir des bulles moindres que 0 cc. 1 (26 bulles = 2 cc.) régulièrement espacées ; cela consiste à employer pour le dégagement des tubes capillaires de 1 mm. de diamètre et de 1 m. de longueur débouchant horizontalement dans un tube vertical de plus fort diamètre ouvert à la partie inférieure ; ce tube guidait seulement les bulles jusqu'à l'éprouvette (voir fig. 1, L) ; la résistance opposée à l'écoulement par un tel tube empêchait les à-coups dans le débit.

Une autre difficulté s'est révélée à l'usage ; comme on le sait, d'après la loi de Faraday, deux voltamètres parcourus par un même courant électrique donnent dans des temps égaux des volumes égaux de gaz tonnant ; c'est la base de la méthode employée et au

début, comme contrôle de mes appareils, j'ai constaté cette égalité. Par la suite, après un long usage, lorsque j'ai opéré à des températures où l'activité catalytique était faible, j'ai été amené, pour augmenter la proportion de gaz tonnant combiné, à diminuer les vitesses de passage du courant gazeux et j'ai constaté des anomalies (tableaux VII et IX).

Après de nombreuses hypothèses et vérifications, j'ai constaté que le platine des électrodes déterminait dans le liquide électrolysé une recombinaison partielle du gaz tonnant formé et la différence des volumes recueillis, en l'absence de tout catalyseur dans l'appareil, provenait de l'action inégale des électrodes dans les deux voltamètres. Cette action croît avec la durée de passage du gaz, avec la surface des électrodes et aussi avec la durée de service de ces électrodes : neuves, elles ne présentent pas d'action appréciable. Cela m'a amené à refaire un certain nombre d'expériences et j'ai, par la suite, employé comme électrodes des fils de platine de faible surface, vérifié fréquemment l'égalité de débit des deux voltamètres et changé les électrodes lorsque leur activité devenait appréciable.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — L'appareil était tout en verre soudé (verre de Thuringe) avec deux joints au mastic Golaz ; le dispositif en est schématiquement donné dans la figure 1.

En A et A' se trouvent les deux voltamètres produisant le gaz tonnant ; les électrodes en sont constituées par deux fils de platine de $3/10$ de mm. de diamètre et

15 mm. de longueur disposées à environ 5 mm. de distance; prolongées par des fils de cuivre, elles étaient soudées à l'intérieur de longues tiges de verre fixées à la partie supérieure du voltamètre par du mastic Golaz : ce dispositif permettait de remplacer facilement les élec-

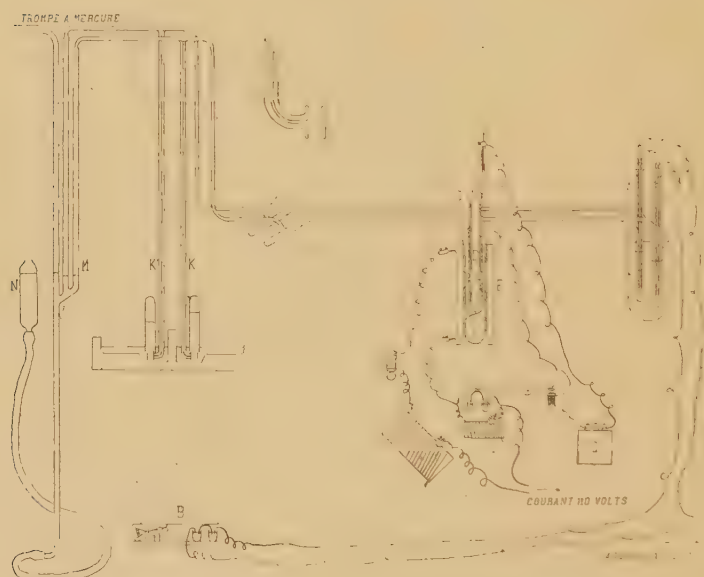


Figure 1. — Appareil de la méthode du courant gazeux.

trodes dès qu'on y constatait une catalyse appréciable du gaz tonnant. Comme électrolyte, on employait une solution faible d'acide phosphorique; les deux voltamètres étaient maintenus à température sensiblement constante dans un même récipient parcouru par un courant d'eau.

Le courant électrique constant qui les traversait était

fourni par une batterie d'accumulateurs, non indiquée sur la figure ; une série de lampes à incandescence, servant de résistance, permettait d'en régler l'intensité (0,1 amp. à 0,001 amp.) ; un interrupteur spécial (B, fig. 1) manœuvré au pied permettait d'interrompre un court moment le courant électrique, pendant les changements d'éprouvettes.

Ensuite, le gaz tonnant du « circuit expérience » se rendait dans la chambre à réaction constituée par un tube en verre contenant le catalyseur : le modèle en a un peu varié et l'on a figuré l'un d'entre eux en C où un tube D (où l'on avait fait le vide) mastiqué au golaz sur sa partie supérieure, venait diminuer le volume de la chambre de réaction. Celle-ci était maintenue à température fixe dans un four électrique E constitué par un tube de fer sur lequel on avait enroulé, soigneusement isolé par de l'amiante, un fil de nickel-chrome. Un récipient plein de mercure F, formant thermomètre, servait à régler la température : la variation du volume du mercure amenait la fermeture ou l'ouverture du circuit de l'accumulateur G qui, actionnant l'électro-aimant H, introduisait ou supprimait dans le circuit du four électrique une résistance convenablement choisie I : on arrivait ainsi à obtenir à 300° une variation ne dépassant pas 2 à 3 degrés, la température oscillant régulièrement autour de la température choisie. Ce régulateur a pu fonctionner sans inconvénients jusqu'à 350°. La température du four électrique était donnée par un thermomètre non-indiqué sur la figure.

Le gaz tonnant des deux circuits passait ensuite respectivement dans les deux vases J et J' destinés à recueillir l'eau condensée. Il se rendait ensuite respectivement par les tubes capillaires K et K' sur deux cuves à mercure indépendantes munies chacune d'un trop plein de telle sorte que le mercure sortant de l'éprouvette où le gaz était recueilli ne modifiait pas la pression dans l'appareil ; le gaz était ensuite recueilli dans des éprouvettes au moyen de l'ajutage précédemment décrit dont la coupe est donnée sur la figure en L.

Les deux circuits pouvaient communiquer avec une trompe à mercure au moyen de la soupape M : la manœuvre du réservoir N permettait d'isoler les deux circuits sans l'intermédiaire de robinets toujours sujets à caution.

Les deux circuits, aussi semblables que possible, étaient toujours disposés parallèlement à faible distance de façon à subir de même l'effet de la variation de la température ambiante.

APPAREIL DE MESURE DES VOLUMES GAZEUX. — Les volumes recueillis étaient mesurés très exactement au moyen d'une jauge à mercure à volume constant et à pression variable.

La figure 2 montre le schéma de l'appareil : il comportait deux jauges A et B, chacune d'elles se composant de plusieurs capacités différentes dont le volume avait été soigneusement déterminé par pesée du mercure contenu.

Les éprouvettes où l'on avait recueilli les gaz étaient transportées sur la cuve à mercure C et on y aspirait directement le gaz au moyen d'un tube capillaire, soit par écoulement du mercure, soit par aspiration à la trompe à eau au moyen de manœuvres de robinets que l'on peut aisément imaginer. Le gaz à mesurer était ensuite amené, toujours par un jeu de robinets, à occuper exactement l'un des volumes jaugés, voisin de celui à mesurer : on notait alors à un demi-millimètre près, sur l'échelle graduée correspondante, D ou E, la pression du gaz.

D'autre part, pour chacune des jauges, une enveloppe d'eau, agitée par un courant d'air, uniformisait la température que donnait un thermomètre. Comme le gaz était toujours saturé de vapeur d'eau, il suffisait de connaître la pression atmosphérique pour pouvoir calculer le volume gazeux ramené à 0° et 760 millimètres.

Le volume du gaz ramené à 0° et 760 mm. est donné par la formule

$$v_{(0.760)} = \frac{V (P - F_t \pm p)}{(1 + \alpha t) 760}$$

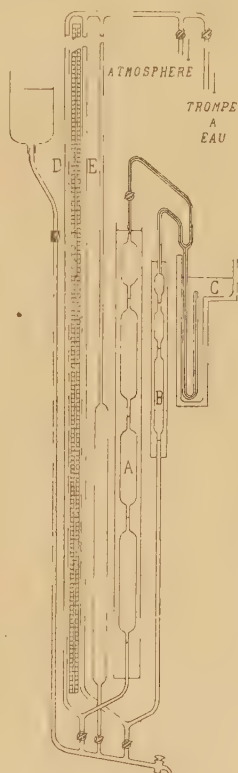


Figure 2. — Appareil de mesure des volumes gazeux.

où V est le volume connu de la partie de la jauge employée; P la pression atmosphérique en millimètres de mercure, t la température du gaz dans la jauge; F_t la tension maxima de la vapeur d'eau à cette température; p la pression, mesurée à partir de la pression atmosphérique, du gaz dans la jauge.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE (voir figure 1). — Le catalyseur étant mis en place, le réservoir N étant dans sa position basse, on faisait le vide à 1 mm. près dans tout l'appareil au moyen de la trompe à mercure. On faisait ensuite dégager le gaz tonnant : au début, il était nécessaire d'employer pour l'électrolyse un courant moindre que 0 amp. 001 sinon, dans le vide, l'électrolyte était soulevé par une vive ébullition pouvant entraîner des projections de liquide.

Lorsque tout l'appareil était rempli, on interrompait l'électrolyse et on faisait le vide suivi d'un nouveau dégagement : on recommençait une troisième fois le vide, puis le dégagement gazeux : on fermait alors la soupape M en relevant le réservoir N. L'analyse du gaz tonnant obtenu montrait que dans ces conditions, l'appareil était complètement exempt d'air.

Pour effectuer une expérience, on commençait par régler l'intensité du courant électrique dans les voltmètres de façon à obtenir la quantité de gaz tonnant correspondant à la durée de passage à étudier. Le thermostat était amené et réglé à la température choisie, après quoi on laissait passer les deux courants gazeux sans les recueillir afin de laisser prendre à

l'appareil son régime stable ; une heure était suffisante pour y arriver.

Pour commencer l'expérience, on interrompait un court moment, au moyen de l'interrupteur B manœuvré au pied, le courant électrolytique et l'on plaçait simultanément deux éprouvettes pleines de mercure sur les extrémités des tubes à dégagement K et K' : on rétablissait le courant électrolytique et l'on notait l'heure. Lorsque l'éprouvette du circuit « témoin » venait à être pleine, on interrompait de nouveau le courant électrolytique et l'on échangeait les deux éprouvettes pleines de gaz contre deux autres pleines de mercure : l'opération ne durait pas 10 secondes. On notait l'heure, ce qui permettait de se rendre compte de la constance des résultats au cours d'une même expérience. Lorsque le volume recueilli était jugé convenable (de 40 à 100 cc. généralement) on cessait de recueillir en notant l'heure.

La durée des expériences variait de quelques heures à plusieurs jours : dans ce cas, comme l'appareil devait rester à certains moments sans surveillance, comme il se produisait parfois des interruptions dans le courant alimentant le four électrique, on avait disposé dans son circuit un petit électro-aimant O qui retenait une bille d'acier : la présence de cette bille permettait d'affirmer qu'il n'y avait pas eu, par exemple pendant la nuit, d'interruption de courant si minime fût-elle : dans le cas contraire, il y avait doute sur la durée de cette interruption et, par suite, l'expérience était sujette à caution.

On mesurait au moyen de la jauge les volumes recueillis.

CALCUL DE LA PROPORTION DE GAZ TONNANT COMBINÉ. — Si l'on appelle v_1 le volume, ramené à 0° et 760, recueilli dans le circuit « témoin » et v_2 , dans les mêmes conditions, le volume recueilli après passage sur le catalyseur, la différence $v_1 - v_2$ donne le volume combiné et l'expression $\frac{100 (v_1 - v_2)}{v_1}$ donne la proportion combinée pour cent du volume mis en expérience.

FACTEURS QUI INFLUENT SUR LA PROPORTION DE GAZ COMBINÉ. — La proportion de gaz tonnant combiné dépend, entre autres facteurs, de la nature chimique du catalyseur, de sa quantité et aussi de son état physique (grosseur des particules, porosité, etc.). Elle dépend également de la température à laquelle on fait agir le catalyseur et de la durée de contact du gaz tonnant avec ce catalyseur; enfin, étant donnés les résultats obtenus par Hélier, on peut se demander si elle ne dépend pas également de la quantité d'eau que contient le gaz tonnant après réaction.

Je me suis efforcé de déterminer séparément l'influence de ces différents facteurs : pour cela, toutes les autres conditions restant les mêmes, j'ai fait varier l'une d'entre elles et mesuré, pour chaque valeur de cette variable, la proportion d'eau combinée.

En pratique, les divers facteurs sont d'importance très inégale : la nature du catalyseur ainsi que son

état physique jouent un grand rôle : pour certaine catégorie de catalyseurs, dits physiques tel le kaolin, c'est l'état physique seul qui semble intervenir en l'absence de toute réaction chimique.

Cette influence s'est montrée à la fois très importante et très variable, si différente pour un même corps d'un échantillon à l'autre qu'elle peut masquer complètement l'influence de la quantité de catalyseur. La difficulté, dans la plupart des cas, est de conserver sans changement l'état physique de l'échantillon lorsqu'on fait varier les autres facteurs : cela n'est généralement pas possible d'une façon absolue, comme on le verra par la suite : l'état physique d'un corps n'est pas à proprement parler une variable indépendante : il se modifie notamment avec la température d'une façon irréversible ce qui complique l'interprétation des résultats. La modification de l'état physique de l'échantillon est, au contraire, ensuite facile.

L'élévation de la température de réaction a aussi, comme il est naturel, un rôle important : toutefois elle doit rester entre certaines limites de façon à ce que la vitesse de réaction ne soit pas trop lente, ce qui exigerait des durées d'expérience inadmissibles, ni trop rapide ce qui nuirait à l'exactitude d'observation ; de plus, elle doit toujours rester inférieure à la température où les parois du vase employé commencent à avoir une action catalytique propre sur le gaz tonnant : j'ai déterminé, par des expériences préliminaires, jusqu'à quelle température le verre de Thuringe pouvait être employé sans inconvénients.

La durée de contact du gaz tonnant avec le catalyseur a également une grande influence sur la proportion de gaz tonnant combiné : une définition de cette durée de contact est nécessaire.

CALCUL DE LA DURÉE DE CONTACT DU GAZ TONNANT AVEC LE CATALYSEUR. — Calculons d'abord le temps pendant lequel chaque particule du gaz resterait à l'intérieur d'un vase de volume V chauffé à la température T . Soit D le temps pendant lequel on fait passer le volume v_1 (ramené à 0° et 760 mm.) de gaz : la durée de séjour de chaque particule de gaz dans le vase est donnée par la formule :

$$d = \frac{DV}{v_1(1 + \alpha T)}$$

à une constante près, en supposant que la pression ne varie pas.

Ceci n'est vrai que dans le cas où il ne se produit aucune réaction pouvant amener un changement du volume du gaz.

Dans le cas du gaz tonnant, la combinaison est accompagnée, comme on sait, d'une contraction d'un tiers du volume primitif : par conséquent, ce n'est pas le volume v_1 qui intervient ici mais un autre volume moindre : pour pouvoir calculer ce nouveau volume il faut connaître, d'une part la proportion de gaz tonnant combiné : l'expérience nous la fournit, d'autre part, la loi suivant laquelle la combinaison a lieu à l'intérieur du vase.

Comme il ne s'agit que d'une correction, nous admet-

trons que la combinaison a lieu dans le vase proportionnellement au temps : cela n'est certes pas rigoureux mais en réalité très suffisant. Le calcul montre facilement que dans ce cas la valeur de la durée corrigée d' est donnée par la formule

$$d' = d \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{6} \frac{x}{100}} \right)$$

où d est la durée précédemment déterminée et x la proportion combinée pour 100.

Dans le cas du catalyseur, le volume V du vase n'intervient plus puisque l'on s'est justement placé dans des conditions de température telles que les parois du vase soient sans action ; ce qui intervient alors, c'est un certain volume qui serait propre à chaque échantillon de catalyseur, dépendant de son état physique et de sa répartition dans le vase ; on ne saurait songer à le mesurer : toutefois, comme il reste constant pour un même échantillon, la durée de contact d avec le catalyseur sera donnée par la formule :

$$d = K \frac{1}{v_1(1 + \alpha T)}$$

où K est une constante propre à l'échantillon ; de même on aura la durée corrigée d'

$$d' = d \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{6} \frac{x}{100}} \right)$$

Tant que l'on s'adressera à un même échantillon, ces durées de passage conservent leur signification, mais

on ne peut comparer les durées de passage correspondant à des échantillons différents, car dans ce cas, la valeur K n'est plus la même et elle serait difficile à évaluer.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES : INFLUENCE CATALYTIQUE DU VERRE DE THURINGE SUR LE GAZ TONNANT. — Pour étudier l'influence propre des divers catalyseurs sur le gaz tonnant il était nécessaire d'employer des récipients ne donnant, par eux-mêmes, lieu à aucune combinaison du gaz tonnant ; j'ai d'abord pensé à employer le verre qui présente le grand avantage de faciliter la construction des appareils et qui, par soudure, offre toute garantie d'étanchéité.

Comme tous les auteurs, Van t'Hoff, Bodenstein, Berthelot, etc., qui ont étudié la combinaison du gaz tonnant ont constaté l'action à la fois irrégulière et importante du verre, il a fallu tout d'abord déterminer à partir de quelle température le verre employé (verre de Thuringe) commence à provoquer d'une façon appréciable avec la méthode employée, la combinaison du gaz tonnant. Puis, une fois cette température connue, il fallait voir s'il était possible, à des températures inférieures à celle-ci, de provoquer par des catalyseurs la réaction et d'étudier alors, dans ces limites, l'influence des différents facteurs.

Les expériences sur l'influence du verre ont été faites dans un thermostat d'un modèle spécial à air chaud, chauffé au gaz d'éclairage ; on pouvait ainsi obtenir des températures de 500° , mais, malgré un régulateur de

la pression du gaz d'éclairage, les variations de température atteignaient 10 degrés ; cela ne présentait pas de grand inconvénient pour ces premières expériences surtout qualitatives.

Le gaz tonnant du circuit « expérience » passait simplement dans un tube en U de verre de Thuringe avec entrée et sortie rétrécie : la température du thermostat était donnée par un couple cuivre-constantan.

On trouvera à la fin du chapitre, dans le tableau II, les résultats obtenus avec un de ces tubes dit tube I dont le volume chauffé mesurait 34 cc. 6. La durée de contact est donnée pour ce tube, comme pour les suivants, en fonction du volume utile du tube, celui de la partie chauffée, qui était facile à déterminer. On voit que entre 310° et 350° l'action est à peu près nulle ; les différences observées entre les deux circuits, témoin et expérience, sont sans relation avec la durée de contact, parfois en sens contraire et de l'ordre des erreurs dues aux variations de température.

Ce premier tube ayant été brisé, on a employé le tube II de même forme de 36 cc. 16 de capacité utile et dont la surface intérieure de la partie chauffée, mesurait environ 123 cq. 5 (d'après sa forme et ses dimensions). Le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ était de 3,4. Pour ce tube (tableau III), on a opéré entre 380° et 440°. Malgré l'accroissement de la température, là encore, aucune action nette.

Pour augmenter l'influence de la surface du verre, le tube II fut rempli de baguettes de même verre ; dans ces conditions le volume de la partie chauffée n'était

plus que de 24 cc. 6 et la surface était devenue de 444 eq. ($\frac{S}{V} = 18$).

Dans ces conditions (tableau IV), on obtient une action perceptible dès 370°, appréciable à 400°; elle est d'ailleurs irrégulière, sans relation avec la durée de passage, ce qui est bien d'accord avec les résultats obtenus par tous les expérimentateurs.

Comme la surface interne de la partie chauffée des tubes qui, par la suite, ont servi aux expériences sur les catalyseurs ne dépassait pas 14 à 15 eq., comme, d'autre part, ayant employé par la suite un thermostat muni d'un régulateur à mercure je ne pouvais dépasser 350°, dans ces conditions, l'emploi du verre de Thuringe était sans inconvénient, ce qui a facilité le dispositif expérimental suffisamment compliqué par lui-même.

Ce point important établi, j'ai commencé, au moyen du dispositif précédemment décrite l'étude de catalyseurs, et en premier lieu celle du kaolin.

TABLEAUX RELATIFS A L'INFLUENCE CATALYTIQUE DU VERRE DE THURINGE SUR LE GAZ TONNANT

NOTATIONS

N° numéro d'ordre de l'expérience.

V volume chauffé du tube.

S surface chauffée du tube.

T température du thermostat.

D durée totale de l'expérience en minutes.

v_1 volume ramené à 0° et 760 mm., du gaz tonnant recueilli dans le circuit témoin.

v_2 volume, ramené à 0° et 760 mm., du gaz tonnant recueilli dans le circuit expérience.

d durée de séjour, non corrigée du gaz tonnant de la partie

$$\text{chauffée} = d = \frac{D.V}{v_1(1 + \alpha T)}.$$

x proportion de gaz tonnant combiné pour 100 :

$$x = \frac{100(v_1 - v_2)}{v_1}.$$

TABLEAU I. — Tube en U n° I ($V = 34$ cc. 6)

Expériences à la température ambiante

N°	D min.	v_1 cc.	v_2 cc.	$v_1 - v_2$ cc.	x
1	44	63,6	63	0,6	1 0/0 env.
2	83	93,7	93,6	0,1	0,1 0/0 env.

TABLEAU II. — Tube en U n° I ($V = 34$ cc. 6)

Expériences à diverses températures

N°	T degrés	D min.	v_1 cc.	v_2 cc.	$v_1 - v_2$ cc.	d min.	x 0/0
3	310	120	129,2	128,0	1,2	15	0,9
4	344	28	84,9	84,8	0,1	5	0,8
5	347	90	32,3	32,4	— 0,1	42,5	— 0,3
6	343	87	118,8	118,4	0,4	11,2	0,3

TABLEAU III.

Tube en U n° II ($V = 36$ cc. 2 ; $S = 123$ cc. 5 ; $\frac{S}{V} = 3,4$)

Expériences à différentes températures

N°	T degrés	D min.	v_1 cc.	v_2 cc.	$v_1 - v_2$ cc.	d	x 0/0
7	389	77	110,5	110,3	0,2	10,4	0,2
8	396	78	30,6	30,65	— 0,05	37,6	— 0,25
9	430	93	113,5	113,8	— 0,3	11,4	— 0,25
10	440	375	103,4	103,9	— 0,5	49,2	— 0,5

TABLEAU IV

Tube en U n° II bis ($V = 24$ cc. 6; $S = 444$ cc.; $\frac{S}{V} = 18$)

Expériences à différentes températures

N°	T degrés	D min.	v_1 cc.	v_2 cc.	$v_1 - v_2$ cc.	d min.	d'	x 0/0
11	372	90	113,8	112,3	1,5	8,2	8,2	1,3
12	387	316	118,6	113,3	5,3	27,1	27,3	4,5
13	430	94	109,4	106,4	3,0	7,8	7,8	2,6
14	450	368	107,8	88,5	19,3	31,7	32,6	17,9
15	389	350	116	104,5	11,5	30,6	31,1	9,9
16	448	275	103,1	85,2	17,8	25,1	25,8	17,3
17	389	324	114,2	105,4	8,8	28,7	29,1	8,1

CHAPITRE II

ÉTUDE DU KAOLIN COMME CATALYSEUR

CHOIX DU KAOLIN. — En essayant l'action du kaolin, j'avais pensé qu'il ne provoquerait aucune combinaison appréciable du gaz tonnant aux températures où l'on peut opérer dans le verre : je comptais alors l'employer, étant donnée sa porosité, comme support pour d'autres corps plus actifs ; l'expérience a bientôt montré que vers 200° l'action devient perceptible et qu'à 300° elle est déjà importante.

L'étude du kaolin a alors été continuée systématiquement : il présente cet avantage d'être un catalyseur d'ordre purement physique : on ne peut supposer que le kaolin se prête à des oxydations et réductions successives : il n'intervient donc que par ses propriétés physiques : porosité, adsorption, etc. Or le kaolin, Al_2O_3 , 2SiO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$, présente, comme on le sait (1), des modifications lorsqu'on le chauffe ; il perd notamment ses deux molécules d'eau vers 500°, il est également sujet par la cuisson au phénomène du retrait, toutes

1. H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 116 (1887-1) et R. WALLACH, *C. R.*, t. CLVII, p. 48.

choses qui modifient sa structure ; il était intéressant de voir si le pouvoir catalytique du kaolin en était affecté et en quel sens.

ECHANTILLONS EMPLOYÉS ET EXPÉRIENCES. — Les expériences ont été faites sur des baguettes de kaolin obtenues par compression à la main d'une pâte assez épaisse dans des moules en plâtre. Les baguettes étaient séchées lentement à l'air pendant plusieurs jours, puis à l'étuve à 110°.

Voici réunies ici les caractéristiques des différents échantillons :

Kaolin I. — 3 baguettes : longueur 40 mm., 40 mm., 37 mm. ; diamètre moyen 5 mm. 47, 5 mm. 43, 5 mm. 46 ; poids 3 gr. 895.

Kaolin II. — 3 baguettes : longueur commune 40 mm. ; diamètre moyen 5 mm. 41 ; poids 3 gr. 865.

Kaolin III. — Une baguette : longueur 40 mm. ; diamètre moyen 10 mm. 26 ; poids 4 gr. 462.

Kaolin IV. — 3 baguettes : longueur 39 mm., 40 mm., 40 mm. ; diamètre moyen 5 mm. 5 ; poids 4 gr. 054.

L'échantillon dit « kaolin I » n'a servi qu'à des expériences préliminaires dans une étuve à ébullition d'aniline (181°) qui n'ont pas donné de résultat net.

Sur le « kaolin II » on a étudié séparément l'influence des différents facteurs dont il a déjà été question : température de réaction commençante, influence de la durée de contact, de la température, de l'état

physique du kaolin, etc., mais ayant constaté vers la fin de la série d'expériences que certaines d'entre elles avaient été légèrement affectées par la perturbation due à l'activité catalytique propre des électrodes de platine des voltamètres, bien que ces perturbations fussent d'un ordre de grandeur tout différent, j'ai tenu à vérifier les résultats déjà obtenus par une autre série d'expériences, faite avec le « kaolin III » pendant laquelle on vérifiait périodiquement l'inactivité catalytique des électrodes.

Enfin le « kaolin IV » a servi à préciser certaines perturbations accessoires ainsi qu'à étudier la question de la limite à la réaction antérieurement trouvée par Hélier.

La description particulière de ces expériences ne sera pas entreprise ici : on trouvera rassemblées dans des tableaux à la fin de ce chapitre les caractéristiques de ces expériences ; je vais maintenant exposer ici les conclusions qu'on en peut tirer.

INFLUENCE DE LA DURÉE DE CONTACT. — Si, sur un même échantillon de kaolin, maintenu à température constante, on fait passer le gaz tonnant en ne faisant varier dans chaque expérience que la durée de contact, par réglage du courant électrique dans les voltamètres, on constate que la proportion combinée pour 100 du gaz tonnant croît avec la durée de contact.

Si l'on porte en abscisses les durées de contact et en ordonnées les proportions combinées pour 100 correspondantes, la courbe représentative ainsi obtenue est

assez voisine d'une droite ; elle tourne sa concavité vers l'axe des abscisses.

Voici par exemple sur la figure 3 une de ces courbes

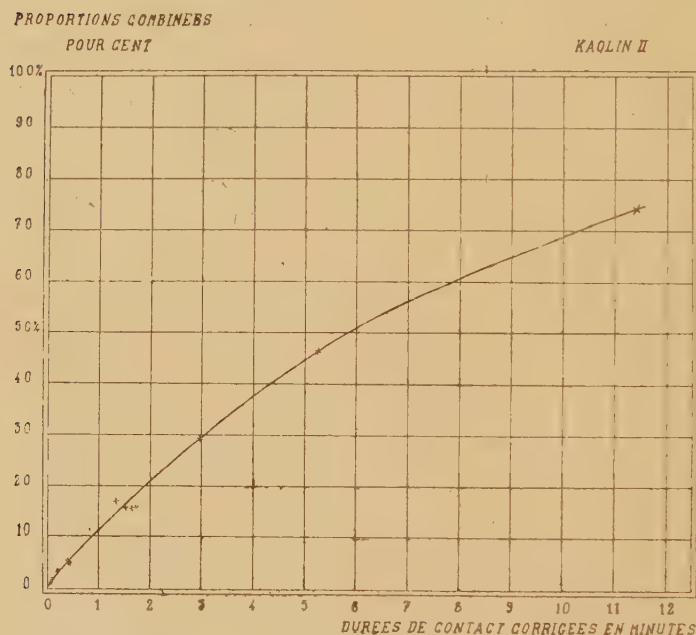


Figure 3. — Influence de la durée de contact.
Expériences à 300°.

relative aux expériences à 300° sur l'échantillon « kaolin II » simplement séché à l'étuve. On verra également sur les figures 4 et 6 des courbes de même ordre pour d'autres échantillons et à d'autres températures.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Ainsi qu'il fallait s'y attendre, l'élévation de température augmente rapidement la proportion de gaz combiné ; par exemple pour

l'échantillon kaolin III on a réuni dans la figure 4 les courbes des proportions combinées pour 100 en fonction de la durée de contact à différentes températures.

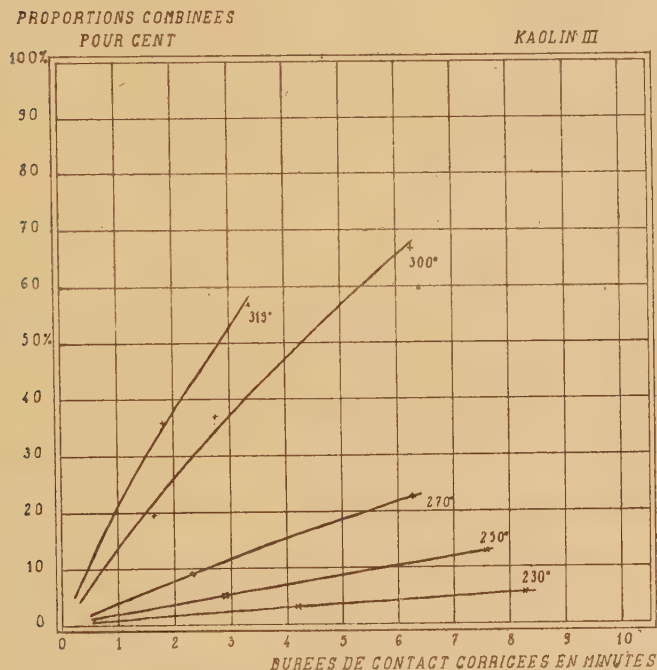


Figure 4. — Influence de la durée du contact à différentes températures.

A 200°, courbe non figurée ici, les proportions combinées 0,5 0/0 sont de l'ordre des erreurs d'expérience, mais dès 230°, elles deviennent très nettes et croissent ensuite rapidement avec l'élévation de la température de réaction.

Pour montrer cet effet, dans la figure 5, on a tracé

pour cet échantillon et pour une même durée de con-

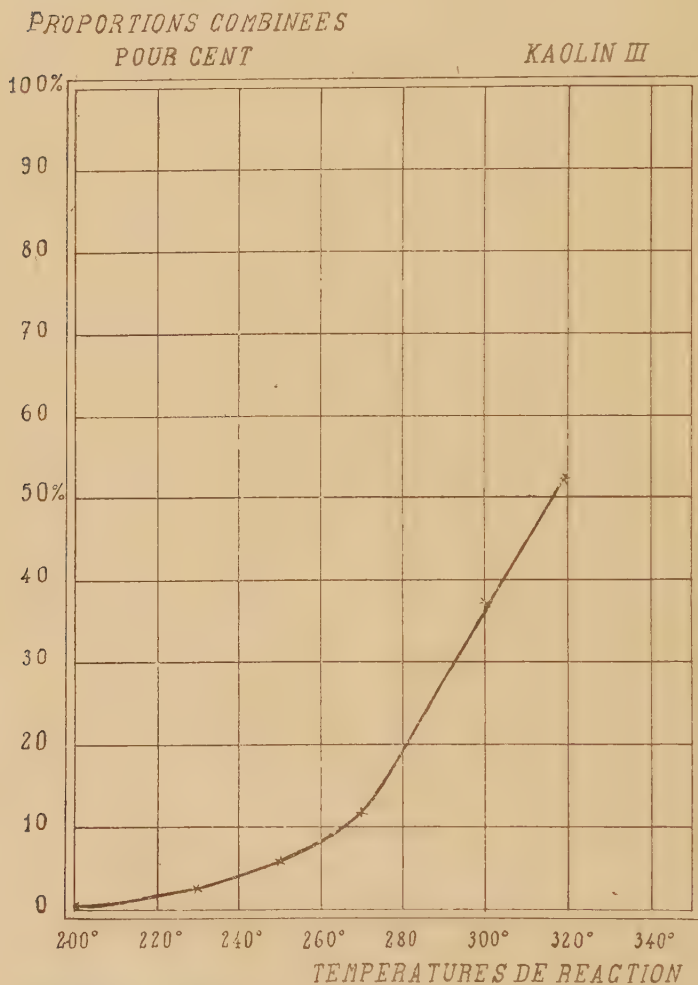


Figure 5. — Influence de la température de réaction sur la proportion de gaz tonnant combiné.

tact, 3,0 minutes (à un coefficient près), les proportions

combinées pour 100 en fonction de la température de réaction : on voit que la courbe obtenue est rapidement ascendante. Toutefois, cette courbe aurait dû théoriquement être de forme exponentielle ; or elle s'en écarte sensiblement et cela tient sans doute à la diminution de l'activité catalytique du kaolin qui, comme on le verra plus loin, résulte également de l'élévation de la température (phénomène de la cuisson qui modifie les propriétés physiques et par suite catalytiques du kaolin).

NON-EXISTENCE D'UNE LIMITE A LA RÉACTION. — Un point intéressant à élucider était l'existence d'une limite à la réaction, précédemment signalée par Hélier : à une température déterminée, la proportion combinée de gaz tonnant croit-elle d'une façon continue jusqu'à la combinaison totale lorsqu'on augmente suffisamment la durée de contact, ou bien, au contraire, comme l'a observé Hélier, la proportion combinée au delà d'une certaine durée de contact reste-t-elle fixe, quelque temps que l'on prolonge cette durée, la limite ainsi obtenue augmentant en même temps que la température de réaction ?

Je dirai tout de suite que je n'ai jamais observé rien de tel.

Pour les plus basses températures, 230° et 250° où j'ai pu mesurer assez exactement la proportion combinée, celle-ci étant faible, pour arriver à la combinaison totale la durée de contact aurait dû être fort longue ; or, on ne peut pratiquement accroître indéfiniment cette durée de contact, car, pour un courant gazeux trop

lent, la diffusion de la vapeur d'eau vient troubler le phénomène et l'activité catalytique, précédemment signalée, des électrodes de platine des générateurs de gaz tonnant prend une importance inadmissible.

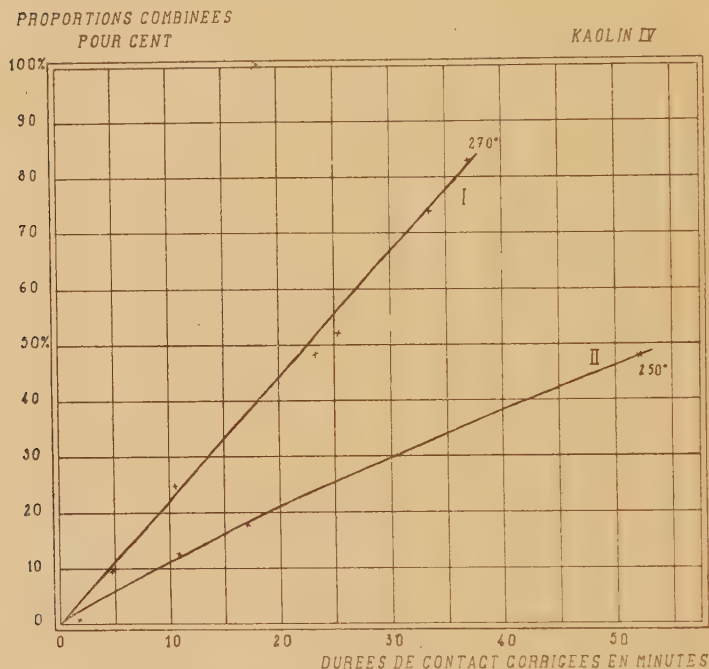


Figure 6. — Influence de la durée de contact. Existence d'une limite à la réaction ?

Opérant à 250°, je n'ai pas pu obtenir la combinaison totale, j'ai dû me contenter, dans une série d'expériences, d'augmenter la durée de contact, quintuplant les plus longues durées précédemment utilisées. Sur la figure 6, on voit en I, la courbe relative à des expériences à 250° sur l'échantillon « kaolin IV » ; la courbe

obtenue est toujours régulière et la proportion combinée atteint 48 0/0. On remarquera que dans cette courbe, l'échelle des durées n'est plus dans le même rapport de grandeur avec l'échelle des proportions combinées que dans les figures précédentes.

Sur la même figure, en II est la courbe relative à ce même échantillon, mais à une température de 270° ; on a atteint d'une façon régulière 82 0/0.

D'une façon générale, il est difficile d'approcher davantage de la combinaison totale, car, par suite de la forte proportion de vapeur d'eau, les expériences donnent des résultats irréguliers ; la moindre variation de la température ambiante modifiant alors irrégulièrement les conditions dans lesquelles se fait la condensation de l'eau formée.

Tout au contraire, il est facile de dépasser, en quelque sorte, la combinaison totale : il est souvent arrivé à 300°, et plus encore à 340°, lorsqu'on cherchait à augmenter la durée de contact en diminuant la production du gaz tonnant dans les voltamètres, de constater que le mercure remontait dans le tube à dégagement du côté expérience et que, par conséquent, le vide se faisait lentement dans l'appareil ; non seulement tout le gaz tonnant que produisait le voltamètre était combiné, mais même une partie de celui qui se trouvait précédemment dans l'appareil ; ainsi donc, dès 300°, j'ai pu obtenir la combinaison totale du gaz tonnant, alors qu'à cette température de 300°, Hélier obtenait comme proportion limite du gaz combiné 5 0/0 seulement.

TEMPÉRATURE DE RÉACTION COMMENÇANTE. — Cette température n'a rien d'absolu : elle dépend et de l'échantillon dont le pouvoir catalytique est variable, et de la précision des mesures ; il faut, en effet, que la proportion d'eau combinée soit supérieure à la limite d'erreur des expériences.

Pour l'échantillon kaolin I, on n'a pu constater nettement d'action à 181°. Avec le kaolin II, dès 200° on a pu mesurer facilement la proportion de gaz combiné ; la courbe des proportions combinées en fonction de la durée de contact est régulière et pour des durées de contact de l'ordre de 12 à 13 elle dépasse 9 0/0 (Voir tableau VI à la fin du chapitre).

Le kaolin III, essayé à 200°, a donné des proportions combinées (0,50/0) de l'ordre des erreurs d'expérience ; par contre, à 230°, son action devient très nette (voir figure 4).

On peut donc placer le début de la combinaison de H² et de O² en présence de kaolin, dans les conditions où j'opérais, aux environs de 200°.

INFLUENCE DES MODIFICATIONS DE L'ÉTAT PHYSIQUE DU KAOLIN. — Comme on le sait, le kaolin se prête à des modifications irréversibles de son état physique par élévation de la température ; il perd, en effet, ses deux molécules d'eau vers 450°-500° ; de plus, la cuisson, effet de l'action plus ou moins prolongée de l'élévation de la température, est accompagnée du phénomène du retrait qui dépend et de la température et du degré de cuisson.

Le départ des deux molécules d'eau modifie évidemment la structure physique du kaolin, mais de quelle façon ? Le retrait, d'autre part, s'accompagne sans doute d'un resserrement des particules ; va-t-il en résulter un changement dans le pouvoir catalytique du kaolin et en quel sens aura lieu cette modification ?

L'expérience a montré très nettement que la cuisson à laquelle avait été préalablement soumis, le kaolin avait une grande influence sur son activité ultérieure ; elle diminue en effet considérablement son pouvoir catalytique.

On a fait deux séries d'expériences sur deux échantillons différents kaolin II et kaolin III ; elles ont donné des résultats de même ordre (voir tableaux VI à XIV).

Nous allons exposer ici les résultats relatifs au kaolin III ; voici, dans la figure 7, les courbes des proportions combinées pour 100 en fonction des durées de contact se rapportant à cet échantillon ; toutes ces courbes sont relatives à une même température de réaction de 300°.

La baguette de kaolin ayant été simplement séchée et n'ayant subi aucune cuisson supérieure à la température de réaction, on a obtenu à 300° la courbe figurée en I (fig. 7).

La baguette fut ensuite retirée de l'appareil à catalyse et chauffée dans un four électrique pendant 2 h. 30 entre 550° et 580°, températures supérieures à celle de déshydratation. On la remit ensuite dans l'appareil et, après avoir rempli celui-ci de gaz tonnant selon la méthode indiquée, on fit, toujours à 300°, une seconde

série d'expériences qui est représentée par la courbe II de la figure 7 : on voit que la proportion pour 100 de gaz combiné est notablement plus faible qu'avant

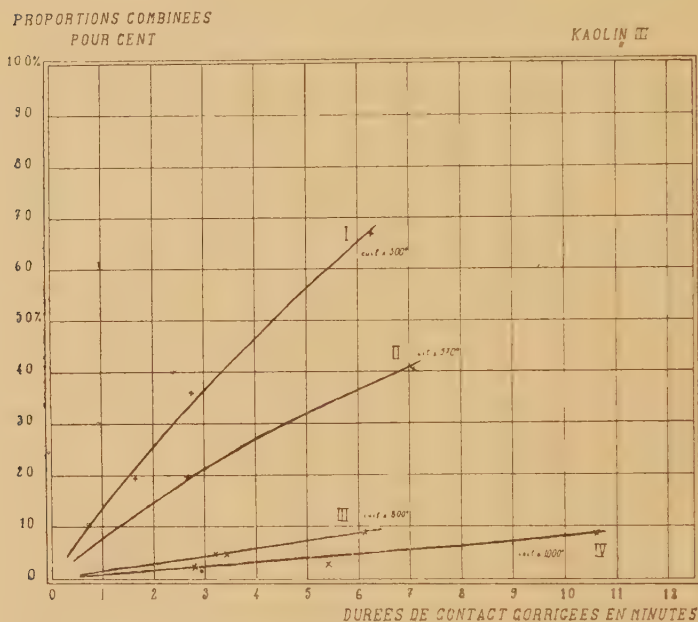


Figure 7. — Influence du degré de cuisson préalable.
Température de réaction 300°.

déshydratation : pour une même durée de contact, elle est devenue presque moitié (Voir tableaux X et XIII les variations de poids de la baguette).

La baguette a été de même extraite et chauffée au four électrique pendant 2 h. 30 entre 770° et 820° ; après remise en place, on l'a expérimentée de nouveau à 300° ; on a ainsi obtenu la courbe III où la diminution du pouvoir catalytique est encore plus accusée.

Enfin, on a chauffé de même cette baguette pendant 2 heures entre 990° et 1.020° : les expériences à 300° ont donné la courbe IV : on voit que, pour une même durée de contact, la proportion pour 100 de gaz combiné n'est plus que le dixième environ de celle que ce même échantillon provoquait à 300° avant toute cuisson.

Ainsi donc, la cuisson a une influence marquée sur l'activité catalytique du kaolin qu'elle diminue considérablement.

Cette action, si importante après cuisson à 1.000° , commence déjà à se manifester dès 300° , c'est-à-dire à une des températures même où l'on étudiait l'action catalytique : c'est ce qui a dû causer certaines petites perturbations précédemment signalées.

Pour s'en rendre compte, sur l'échantillon kaolin IV (voir tableau XIV) qui avait servi à faire une série d'expériences à 250° et 270° on a fait à 300° une première mesure : pour une durée de contact exprimée par 6,58 on a obtenu 45 0/0 de gaz combiné ; on a continué à faire combiner le gaz tonnant à 300° et, après 32 heures de catalyse à 300° on a obtenu, pour une durée de contact de 6,11, seulement 33,5 0/0 ; après 55 heures de catalyse, pour une durée de contact de 6,10, une proportion de 35,2 0/0, légèrement supérieure à la précédente : entre la première expérience et les deux suivantes il y a bien eu diminution sensible d'activité.

C'est sans doute à des actions de cet ordre qu'il faut attribuer le fait que, pour une même durée de passage,

la courbe de la proportion combinée pour 100 en fonction de la température d'expérience (voir précédemment fig. 5) s'écarte de la forme exponentielle habituellement obtenue. L'élévation de température, si elle augmente, et cela d'une façon réversible, la proportion de gaz combiné, diminue en même temps, et d'une façon irréversible, l'activité catalytique du kaolin et la courbe obtenue n'est que la résultante de ces deux actions inverses.

La diminution du pouvoir catalytique du kaolin avec son degré de cuisson est donc un fait extrêmement net : avant de se livrer à des hypothèses sur la cause de cette diminution d'activité, il a paru profitable d'étudier la variation de certaines propriétés physiques du kaolin avec le degré de cuisson : propriétés que l'on pouvait supposer avoir un rapport direct avec le pouvoir catalytique du kaolin : j'ai donc étudié la densité réelle, la densité apparente, ainsi que la porosité de divers échantillons de kaolin ayant subi différents degrés de cuisson.

VARIATION DE LA DENSITÉ ET DE LA POROSITÉ DU KAOLIN AVEC LE DEGRÉ DE CUISSON. — Pour ces expériences, on a employé des baguettes de kaolin moulées, de tout point semblables à celles qui servaient à étudier la catalyse.

La densité était mesurée par la méthode de la balance hydrostatique, le liquide employé étant la benzine qui mouillait bien le kaolin sans le déliter. On pesait d'abord la baguette dans l'air : soit p ce poids ; puis

plongée dans la benzine : la différence de poids donnait le poids de la benzine déplacée : on en déduisait le volume réel V de la baguette : on déterminait pour cela directement la densité de la benzine à la température de l'expérience car le coefficient de variation de densité de la benzine avec la température est important.

La baguette était ensuite retirée de la benzine, essuyée superficiellement, puis pesée : la différence entre le poids primitif p et ce nouveau poids donnait le poids de benzine contenu dans les cavités de la baguette ; on en déduisait le volume v de ces cavités accessibles à la benzine. On en déduisait la densité réelle $d = \frac{p}{V}$ et la densité apparente $D = \frac{p}{V + v}$: on appelait porosité le rapport du volume des vides de la baguette au volume apparent de la baguette : porosité $= \frac{v}{V + v}$.

On a déterminé ces éléments pour un certain nombre de baguettes ayant subi des cuissons successives : on trouvera tous les éléments se rapportant à cette étude à la fin du chapitre dans le tableau XV.

On trouvera dans la figure 8 la courbe de la densité réelle du kaolin en fonction de la température de cuisson.

Une remarque est nécessaire afin d'éviter une fausse interprétation des résultats figurés ci-après : la densité est, comme on sait, le rapport du poids du corps à celui d'un égal volume d'eau, que l'on représente par la formule $d = \frac{P}{V}$, or comme généralement P est fixe, on

est habitué à considérer que le volume varie en raison inverse de la densité : dans le cas actuel, ce raisonnement amènerait à conclure que, au moment de la déshydratation, il y a une brusque augmentation de

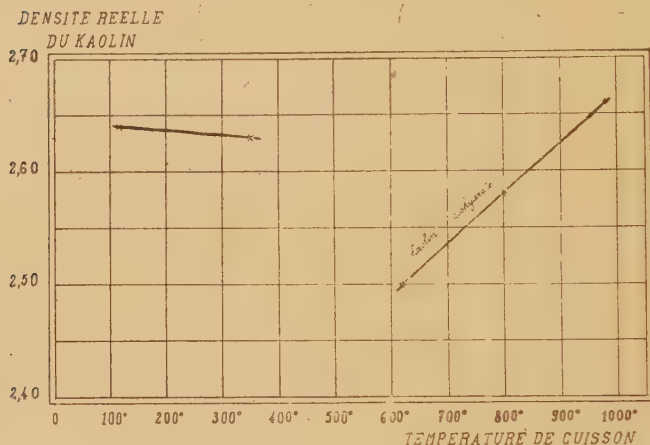


Figure 8. — Influence du degré de cuisson sur la densité réelle du kaolin.

volume ; or, ceci est absolument contraire à l'expérience : la déshydratation est accompagnée au contraire d'une contraction brusque ; l'étude des tableaux montre d'ailleurs qu'il en est bien ainsi : c'est qu'il ne faut pas oublier qu'ici p , poids du kaolin, n'est pas une constante : ce poids varie avec la température de cuisson par suite de la perte d'eau et que, notamment à la température où sur la figure on constate une discontinuité dans la courbe, il y a précisément une brusque et importante perte de poids correspondant au départ des deux molécules d'eau de constitution ; la

courbe figurée se rapporte en réalité à deux corps distincts : kaolin hydraté, puis kaolin anhydre.

Pour la baguette n° 1, par exemple, au moment de la déshydratation, le volume réel du kaolin diminue de 27 mme., soit 6,1 0/0 du volume initial, alors que la perte de poids est de 125 mgr., soit 10,8 0/0 du poids initial : cela explique la diminution de la densité réelle du kaolin, bien que son volume réel ait également diminué : il en est de même du volume apparent qui est ce qui intervient dans la mesure de la dilatation.

Dans ces conditions, la variation de la densité réelle et de la porosité du kaolin qui sont des rapports de deux valeurs simultanément variables, ne nous donnant aucune indication, ni sur la grandeur ni même sur le sens de la variation du volume réel et du volume des cavités dans le kaolin : or, c'est surtout celui-ci qui doit intervenir dans le pouvoir catalytique : nous allons en montrer la variation avec le degré de cuisson.

Voici, comme exemple, les résultats obtenus pour deux baguettes (n°s 1 et 2) ayant subi des degrés de cuisson analogues à ceux des échantillons employés à la catalyse.

Echantillon n° 1

Température de cuisson	Volume réel V	Volume des cavités v	Volume apparent V + v	Poids p	Variation de poids
— degrés	— cc.	— cc.	— cc.	— gr.	— gr.
350	0,439	0,4455	0,8845	4,150	
620	0,412	0,461	0,873	4,025	0,125
980	0,379	0,450	0,830	4,0205	0,0045

Echantillon n° 2

350	0,396	0,346	0,852	1 042	
620	0,370	0,389	0,760	0,927	0,113
980	0,344	0,381	0,724	0,920	0,007

Les résultats obtenus avec ces deux échantillons sont de même ordre, on remarquera : 1° le volume réel du kaolin diminue constamment et régulièrement ; 2° le volume des cavités commence par croître pour décroître ensuite, toutefois le volume final reste supérieur au volume initial, le volume maximum doit être au voisinage de la déshydratation : 3° le volume apparent, somme de ces deux volumes variant en sens contraire, d'une façon d'ailleurs inégale, diminue constamment : ceci est bien en accord avec les résultats trouvés par l'étude directe de la dilatation.

Comme nous l'avons vu, le pouvoir catalytique du kaolin diminue continuellement avec le degré de cuisson : il varie donc dans le même sens que la densité réelle ; le resserrement de la matière amènerait-il une diminution de la qualité des vides au point de vue catalytique ? Il est à remarquer que cette diminution du volume réel est très régulière et ne semble pas du tout être affectée par la déshydratation ; quant au maximum que présente le volume des cavités accessibles à la benzine lors de la déshydratation, on en pouvait attendre une augmentation dans le pouvoir catalytique du kaolin : d'après les résultats obtenus, son action n'est pas prépondérante ; il est toutefois possible qu'elle ait une certaine action : la diminution du pou-

voir catalytique du kaolin n'est pas très régulière, on remarque que, au voisinage de la déshydratation, le pouvoir catalytique ne diminue pas aussi rapidement que par la suite ; comme ce que nous mesurons est la résultante de toutes ces actions, il est possible que l'augmentation du volume des cavités amène une légère augmentation du pouvoir catalytique, insuffisante toutefois pour compenser la perte d'activité due au resserrement des molécules mais néanmoins modifiant l'allure de la courbe.

Il y a une autre propriété physique du kaolin, pouvant aussi varier avec le degré de cuisson et qui doit avoir une influence marquée sur l'action du kaolin : c'est son pouvoir adsorbant sur les gaz.

Cette étude est malheureusement fort délicate, les volumes adsorbés sont très faibles, ce qui exige une grande précision : il a fallu employer des appareils compliqués et délicats, tout en verre soudé sans robinets ; je ne décrirai pas ces appareils en détail ; voici, d'une façon schématique, la façon dont on procédait :

La baguette, ayant subi un certain degré de cuisson, dont on avait déterminé le poids, le volume réel ainsi que le volume de ses cavités, était placée dans un tube de verre d'un diamètre qui lui était légèrement supérieur : un étranglement capillaire le reliait à une trompe à mercure ; le kaolin était alors chauffé à 150° dans le vide en présence d'anhydride phosphorique ; on le laissait refroidir puis on introduisait du gaz carbonique dans l'appareil ; on laissait 24 heures au contact, au bout de ce temps, après avoir noté la tem-

pérature, la pression atmosphérique et la pression, peu différente de la précédente, qui régnait dans l'appareil, on fondait brusquement l'étranglement capillaire du tube contenant le kaolin et rempli de CO^2 . On pesait ce tube, on déterminait, par la balance hydrostatique, très exactement son volume extérieur : connaissant la densité de son verre, on en pouvait calculer le volume intérieur du tube, déduction faite du volume apparent du kaolin. Le tube contenant le kaolin dans CO^2 était ensuite placé à l'intérieur d'un appareil où l'on faisait le vide à la trompe à mercure ; puis, au moyen d'une clef de verre, manœuvrée de l'extérieur par l'intermédiaire d'un baromètre à mercure, on cassait la pointe du tube scellé à l'intérieur de l'appareil et on recueillait le gaz contenu au moyen de la trompe à mercure en chauffant le kaolin à 150° .

Le volume recueilli était mesuré très exactement au moyen du mesureur précédemment décrit (voir fig. 2) : pour cet usage, une jauge spéciale y avait été ajoutée. Le volume était ensuite ramené à la même pression et à la même température que lors de la fermeture du tube scellé.

La différence entre le volume recueilli et le volume intérieur du tube précédemment défini donne le volume de gaz contenu dans les cavités du kaolin, la différence entre ce volume et le volume des cavités du kaolin donne la quantité de CO^2 adsorbé.

Voici les résultats obtenus avec les deux baguettes de kaolin n° 8 et n° 2 : la première avait été simplement desséchée à l'étuve à 115° , la seconde avait été cuite

à 980°. Plusieurs autres essais, entrepris sur d'autres échantillons, n'ont pu être achevés par suite d'accidents survenus en cours d'opération.

Baguette de kaolin n° 8 séchée à 115°

Poids 1 gr. 3305 ; volume réel 0 cc. 5043 ; volume des cavités 0 cc. 4644 ; volume apparent 0 cc. 9687.

Volume extérieur du tube scellé 5 cc. 491.

Volume des parois de verre 2 cc. 841.

Volume intérieur du tube 1 cc. 681, déduction faite du volume apparent du kaolin.

Volume de CO² recueilli 2 cc. 83, ramené à la pression et à la température initiales.

Le volume contenu dans le kaolin était donc de 1 cc. 15 : le volume de CO² contenu dans le kaolin était égal à 2,48 fois le volume des cavités et le volume adsorbé était donc égal à 1,48 fois ce volume.

Baguette de kaolin n° 2 cuite à 980°

Poids 0 gr. 920 ; volume réel 0 cc. 3442 ; volume des cavités 0 cc. 3816 ; volume apparent 0 cc. 7258.

Volume extérieur du tube scellé : 4 cc. 462.

Volume des parois de verre : 2 cc. 502.

Volume intérieur du tube scellé : 1 cc. 234 déduction faite du volume apparent du kaolin.

Volume de CO² recueilli 1 cc. 68, ramené à la température et la pression initiales.

Le volume contenu dans le kaolin était donc de 0 cc. 56 ; soit 1,46 fois le volume des cavités du kaolin

et le volume adsorbé était égal à 0,46 fois ce volume.

On voit d'après cela que le pouvoir adsorbant du kaolin pour le gaz carbonique diminue avec le degré de cuisson du kaolin. La quantité de gaz adsorbée, en prenant pour unité de volume dans chaque cas le volume des cavités de l'échantillon, passe de 1,48 pour l'échantillon séché à 115° à 0,46 seulement pour un échantillon cuit à 980° : cette variation est de même sens que celle du pouvoir catalytique ; quant à l'ordre de grandeur du phénomène, on passe ici de un à un tiers alors que pour le pouvoir catalytique, dans les mêmes conditions, on passe de un à un dixième : il ne faut pas attacher d'importance à cette différence de grandeur : d'une part, le pouvoir adsorbant a été mesuré pour CO^2 et non pour H^2 et O^2 et, d'autre part, les mesures faites sur d'aussi faibles quantités de gaz, malgré toutes les précautions employées, ne peuvent donner qu'une précision assez faible.

RÉSULTATS OBTENUS AVEC LE KAOLIN COMME CATALYSEUR.

— En résumé, on peut conclure de ce qui précède que :

1° le kaolin commence à provoquer la combinaison du mélange $2\text{H}^2 + \text{O}^2$ au voisinage de 200° ;

2° la proportion combinée, à une certaine température, croît avec la durée de contact ; la courbe obtenue tourne sa concavité qui est faible vers l'axe des abscisses ;

3° il n'a été trouvé dans aucun cas de limite à la réaction : dès 300° on peut obtenir, en présence du kaolin, la combinaison totale du gaz tonnant à condition d'employer une durée de contact suffisante : au-

dessous de cette température, c'est la durée seule de contact qui eût été nécessaire qui n'a pas permis d'obtenir la combinaison totale ;

4° l'élévation de la température de réaction augmente rapidement, pour une même durée de contact, la proportion de gaz combiné ;

5° l'élévation de la température provoque d'autre part des modifications irréversibles dans le kaolin : vers 450°, elle amène le départ de deux molécules d'eau de constitution, la cuisson est accompagnée d'une diminution du volume du kaolin ainsi que de son pouvoir adsorbant pour les gaz ; la proportion de gaz combiné diminue de même considérablement avec le degré de cuisson.

TABLEAUX RELATIFS A L'INFLUENCE CATALYTIQUE DU KAOLIN SUR LE GAZ TONNANT

NOTATIONS

N° numéro d'ordre de l'expérience.

T température de réaction.

D durée totale de l'expérience en minutes.

v_1 volume, ramené à 0° et 760 mm. du gaz tonnant recueilli dans le circuit témoin.

v_2 volume, ramené à 0° et 760 mm. du gaz tonnant recueilli dans le circuit expérience.

d durée de contact $d = \frac{DK}{v_1(1 + \alpha T)}$: K étant une constante, indéterminée, dépendant de l'échantillon.

d' durée de contact corrigée de la contraction

$$d' = d \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{6} \cdot \frac{x}{100}} \right).$$

x proportion de gaz tonnant combinée pour 100

$$x = \frac{100(v_1 - v_2)}{v_1}$$

TABLEAU V

Kaolin I : séché à l'étuve (3 baguettes : 2 de 40 mm. de longueur, 1 de 38 mm. ; diamètre moyen 5 mm. 5), poids 3 gr. 895.

On avait employé ici un thermostat à ébullition d'aniline (181°).

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
18	181	90	111,1	109,4	1,7	0,46		1,5
19	181	192	62,2	61,4	0,9	1,86		1,3
20	181	300	106,3	106,0	0,3	1,70		0,2

TABLEAU VI

Kaolin II séché à l'étuve : 3 baguettes de 40 mm. de longueur, diamètre moyen 5 mm. 4, poids 3 gr. 865.

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
21	300	295	107,8	96,0	11,8	1,30	1,33	16,9
22	300	366	109,4	92,5	16,9	1,59	1,64	15,6
23	300	382	123,5	104,5	19,0	1,47	1,51	15,6
24	300	84	105,0	99,2	5,8	0,38	0,38	5,5
25	300	41	108,8	105,0	3,8	0,19	0,19	3,5
26	300	98	109,5	104,1	5,4	0,42	0,43	5,0
27	300	16	108,8	106,6	2,2	0,097	0,097	2,0
28	300	16	103,7	102,4	1,3	0,073	0,073	1,2
29	300	445	74,7	52,8	21,9	2,84	2,98	29,2
30	300	227	22,3	11,9	10,4	4,84	5,24	46,5
31	300	420	20,1	5,2	14,9	9,96	11,4	74,1
32	200	370	96,7	94,3	2,4	2,20	2,21	2,4
33	200	260	22,6	21,9	0,7	6,62	6,66	3,1
34	200	440	22,6	20,5	2,1	11,2	11,37	9,3
35	200	445	20,2	18,3	1,9	12,7	12,85	9,4
36	200	436	51,6	50,0	1,6	4,86	4,89	3,1
37	340	310	99,3	52,2	47,1	1,39	1,51	47,2

TABLEAU VII

Kaolin II deshydraté par chauffage pendant 5 heures dans le vide entre 520° et 570°, le poids est devenu 3 gr. 452 soit une perte de poids de 0, gr. 413.

N°	T	D	v_1	v_2	v_1-v_2	d	d'	x
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
38	201	245	93,0	91,0	2,0	1,52	1,52	2,1
39	201	485	30,4	31,1	0,7	9,18	9,23(?)	— 2,4
40	300	321	27,1	19,1	8,0	5,64	5,99	29,5 ¹
41	300	323	102,7	97,2	5,5	1,50	1,50	5,4
42	300	303	99,2	94,6	4,6	1,46	1,47	4,6
43	300	436	36,0	29,9	6,1	6,09	6,27	16,9
44	300	442	26,2	21,4	4,8	8,02	8,28	18,2
45	340	343	101,6	78,2	23,4	1,50	1,57	24,7
46	340	450	36,4	7,4	29,0	5,50	6,08	79,64

TABLEAU VIII

Kaolin II deshydraté cuit pendant 2 h. 30 entre 770° et 810°.

N°	T	D	v_1	v_2	v_1-v_2	d	d'	x
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
47	300	465	40,4	38,0	2,4	5,47	5,50	5,9
48	300	250	73,5	70,7	2,8	1,62	1,63	3,8
49	340	265	23,1	7,9	15,2	5,11	5,74	65,7

1. Après ce résultat inattendu et celui de l'expérience précédente on a procédé aux vérifications qui ont montré l'existence de perturbations : à froid il y avait parfois inégalité en sens variable entre les deux circuits.

TABLEAU IX

*Kaolin II deshydraté cuit pendant 2 heures entre 950°
et 1010°.*

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
	degrés	minutes.	cc.	cc.	cc.			0/0
50	300	430	69,1	66,9	2,2	2,89	2,91	3,2
51	300	245	22,8	18,0	4,8	5,11	5,29	20,9
52	340	282	98,5	79,0	19,5	1,72	1,78	19,8
53	340	455	38,4	15,4	23,0	5,27	5,86	59,9
54	300	212	39,4	35,1	4,3	2,51	2,54	8,8
55	300	353	36,6	35,2	1,4	5,28	5,31	3,8
56	300	349	74,9	70,5	4,4	2,32	2,34	5,9
57	300	436	32,5	21,6	10,9	6,38	6,75	33,6
58	340	335	25,4	2,5	22,9	5,87	6,91	90,2
59	300	438	59,5	48,0	11,5	3,50	3,61	19,2
60	300	433	59,7	51,7	8,0	3,45	3,51	13,3

Les anomalies que présentent tous ces résultats ont amené des expériences de contrôle à froid qui ont permis d'attribuer à l'activité catalytique propre des électrodes de platine des voltamètres les irrégularités dans le débit : pour chaque voltamètre, la surface d'électrodes atteignait 13 cq. ; elles ont été remplacées par des fils de platine, la surface a été ainsi réduite à 0 cq. 3 et l'on a vérifié par la suite périodiquement l'égalité des débits gazeux à froid.

TABLEAU IX (suite)

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
61	300	232	72,7	70,7	2,0	2,18	2,19	2,7
62	300	454	39,4	36,6	2,8	5,48	5,54	7,2
63	340	340	59,2	51,9	7,3	2,56	2,61	12,3
64	340	421	39,9	32,1	7,8	4,59	4,75	21,4
65	300	264	40,3	37,6	2,7	3,12	3,14	4,5

TABLEAU X

Kaolin III une baguette de 40 mm. de longueur, diamètre 10 mm. 5 séchée à l'étuve, poids 4 gr. 462.

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
—	—	—	—	—	—	—	—	—
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
66	201	302	68,0	67,6	0,4	2,56	2,56	0,5
67	201	436	28,3	28,15	0,15	8,89	8,89	0,5
68	230	475	31,5	29,7	1,8	8,18	8,27	5,7
69	230	432	56,1	54,3	1,8	4,18	4,20	3,2
70	250	445	31,3	27,2	4,1	7,42	7,59	13,0
71	250	378	68,4	64,6	3,8	2,88	2,91	5,2
72	300	382	70,6	45,4	25,2	2,57	2,73	35,9
73	300	434	37,1	13,3	24,8	5,56	6,26	66,8
74	270	404	88,0	80,7	7,3	2,28	2,32	9,1
75	270	465	38,6	29,5	9,1	6,03	6,27	22,7
76	319	340	91,8	58,8	33,0	1,71	1,82	35,9
77	319	285	43,4	18,7	24,7	3,03	3,36	56,9
78	300	338	101,2	81,3	19,9	1,59	1,64	19,6

TABLEAU XI

Kaolin III cuit 2 h. 30 à 570°, poids devenu 3 gr. 992.

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
—	—	—	—	—	—	—	—	—
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
79	300	395	72,6	59,1	13,5	2,58	2,67	19,6
80	300	410	34,2	20,3	13,9	6,61	7,08	40,6

TABLEAU XII

Kaolin III cuit 2 h. 30 entre 770° et 820°.

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
—	—	—	—	—	—	—	—	—
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
81	360	388	42,9	40,8	2,1	3,42	3,44	4,9
82	300	427	63,7	60,6	3,1	3,19	3,21	4,9
83	300	443	35,1	31,6	3,5	6,00	6,10	9,1

TABLEAU XIII

Kaolin III cuit 2 heures entre 990° et 1.020°, poids devenu 3 gr. 936.

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
84	300	370	63,4	61,4	1,7	2,79	2,80	2,6
85	300	862	39,3	35,8	3,5	10,45	10,61	8,9
86	300	404	35,8	35,2	0,6	5,38	5,40	2,8

TABLEAU XIV

Kaolin IV séché 3 heures à 105°, poids 4 gr. 054, 3 baguettes 40 mm. de long ; diam. 5 mm. 5.

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
87	250	329	105,0	104,1	0,9	1,63	1,64	0,9
88	250	893	44,4	38,8	5,6	10,5	10,7	12,6
89	250	1382	43,7	35,9	7,8	16,5	17,0	17,8
90	250	2865	31,0	16,1	14,9	48,2	52,1	48,0
91	270	359	39,0	35,2	3,8	4,63	4,70	9,7
92	270	1339	65,6	49,5	16,1	10,1	10,5	24,6
93	270	2315	39,4	10,4	29,0	29,5	33,6	73,7
94	270	1600	37,3	19,3	18,0	21,5	23,3	48,2
95	270	1770	38,3	18,3	20,0	23,2	25,4	52,3
96	270	2418	38,2	6,6	31,6	31,8	36,9	82,8
97	300	438	34,0	18,7	15,3	6,12	6,38	45,0
98	300	526	42,7	28,4	14,3	5,87	6,11	34,5
99	300	482	39,9	25,9	14,0	5,75	6,10	35,2

Le poids de l'échantillon était devenu en fin d'expérience de 4 gr. 033.

TABLEAU XV

Etude de la densité et de la porosité du kaolin en fonction du degré de cuisson

NOTATIONS

N° numéro de la baguette.

p poids de la baguette de kaolin dans l'air.

P_1 poids de la benzine déplacée par la baguette.

P_2 poids de la benzine contenue dans les vides de la baguette.

t température de la benzine.

$$\text{porosité} = \frac{P_2}{P_1 + P_2}.$$

d densité réelle $d = \frac{p}{P_1} b$, b étant la densité de la benzine.

d' densité apparente $d' = \frac{p}{P_1 + P_2} b$.

N°	p	t	P_1	P_2	porosité	d	d moyenne	d'
—	— gr.	— degrés	— gr.	— gr.	— 0/0	—	—	—
8	1,3305	20,5	0,442	0,407	47,9	2,638		1,37
6	1,2875	19,5	0,4275	0,4005	48,3	2,643	2,64	1,36
6	1,287	19	0,427	0,395	48,1	2,647		1,37

Les baguettes précédentes 6 et 8 avaient été simplement séchées à l'étuve à 115°.

1	1,150	16,5	0,3855	0,3915	50,8	2,630	2,63	1,32
2	1,042	14,25	0,350	0,3035	46,4	2,633		1,41

Les baguettes 1 et 2 ainsi que la baguette 3 (1 gr. 047) et 4 (0 gr. 967) avaient été chauffées avant cette détermination à 350°.

Ces quatre baguettes (n^{os} 1, 2, 3, 4) ont été ensuite déshydratées par chauffage de 5 heures à 620°.

N ^o	p	t	P ₁	P ₂	porosité	d	d moyenne	d'
—	— gr.	— degrés	— gr.	— gr.	— 0 0	—	—	—
4	1,025	18,5	0,3615	0,403	52,7	2,492		1,18
3	0,935	15,5	0,331	0,351	51,5	2,493		1,21
4	0,861	18	0,3035	0,3415	52,9	2,5025	2,50	1,18
2	0,927	17	0,326	0,344	51,3	2,499		1,21
1	1,025	18,5	0,362	0,408	53,0	2,489		1,17
2	0,926	19,5	0,324	0,3435	51,5	2,508		1,22

La baguette 5 dont il va être question avait été chauffée 4 h. 30 à 800°.

5	1,091	20,5	0,371	0,4165	52,9	2,578		1,21
5	1,0915	17	0,3725	0,413	52,6	2,581	2,58	1,21

Les baguettes suivantes 1, 2, 3, 4, 7 avaient été chauffées une heure à 980°.

1	1,0205	21	0,333	0,3945	54,2	2,688		1,23
2	0,920	17,5	0,303	0,335	52,5	2,672		1,27
7	1,148	19	0,377	0,413	52,3	2,675		1,27
1	1,0205	21	0,3325	0,395	54,3	2,692	2,66	1,23
3	0,927	19	0,3095	0,349	53,0	2,633		1,24
3	0,928	21	0,310	0,348	52,9	2,635		1,24
4	0,856	19,5	0,285	0,3365	54,1	2,621		1,21

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ALUMINE, DE LA SILICE ET DU CUIVRE COMME CATALYSEURS

L'étude sur le kaolin a montré la possibilité, avec un corps chimiquement inactif, de provoquer la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène à des températures où, dans les conditions habituelles, elle n'a pas lieu spontanément : il était intéressant de montrer que d'autres corps également chimiquement inactifs possèdent cette même influence catalytique : j'ai étudié pour cela l'alumine et la silice.

¹ACTION DE L'ALUMINE. — L'alumine avait été obtenue par précipitation et calcinée à 550° : elle avait été réduite en morceaux de 4 à 5 mm. de côté et séchée à 120° ; le poids employé était de 1 gr. 9535 ; elle était disposée dans le tube de réaction où elle occupait un volume d'environ 4 cc. 5.

Les expériences de catalyse ont eu lieu à 300° avec le même dispositif que précédemment : on voit d'après le tableau suivant que l'action était sensible :

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
—	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.	—	—	0/0
120	300	413	39,0	28,6	10,4	5,04	5,27	26,6
122	300	446	32,2	21,2	11,0	6,89	7,30	34,1
123	300	343	56,8	48,4	8,4	2,88	2,95	14,7
124	300	1405	64,7	38,9	25,8	10,32	11,0	39,8
125	300	399	42,3	35,2	7,1	4,49	4,62	16,7

La courbe des proportions combinées en fonction de la durée de contact est régulière et comparable à celles obtenues avec le kaolin.

ACTION DE LA SILICE. — Comme silice, on a employé du sable quartzeux de Fontainebleau ne présentant qu'une faible porosité. Le sable avait été lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau distillée et séché à 120°.

On a opéré, toujours avec le même dispositif, sur 4 gr. 5075 qui, placés dans un tube en U occupaient un volume de 2 cc. 75. Voici, dans le tableau suivant, les caractéristiques des expériences :

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
—	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.	—	—	0/0
100	300	364	39,4	32,6	6,8	4,39	4,52	17,3
101	300	895	39,4	29,3	10,1	10,8	11,3	24,8
102	300	353	42,2	39,4	2,8	3,98	4,03	7,0
103	300	874	43,1	36,8	6,3	9,65	9,89	14,7
104	300	918	45,6	39,3	6,3	9,59	9,83	14,1
105	300	316	44,4	41,8	2,6	3,38	3,42	5,9

Si on en excepte les deux premières, les expériences montrent l'augmentation régulière de la proportion combinée avec la durée de contact pour la silice, de même que pour le kaolin ou l'alumine. Quant aux deux premières expériences pour lesquelles, dans la première

principalement, la proportion combinée était sensiblement plus forte que dans les suivantes, l'analyse du gaz ayant passé sur le sable a montré la présence de CO^2 dans les deux cas, alors qu'il a disparu par la suite : il faut donc attribuer le surcroît d'activité initiale à la présence dans le sable d'une petite quantité de matière organique qui provoquait, elle aussi, la catalyse et qui a disparu ensuite par combustion.

Ainsi donc, comme le kaolin et l'alumine, la silice, même à l'état de sable, provoque la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène à 300° .

Cette même méthode expérimentale a été ensuite employée avec un catalyseur d'ordre chimique : le cuivre massif qui, aux températures d'expérience, est susceptible de s'oxyder et de se réduire : dans ces conditions, on pouvait s'attendre à une combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène du gaz tonnant par oxydations et réductions successives et des expériences, faites au moyen d'un autre dispositif dont il sera question dans la seconde partie de ce travail, avaient montré qu'il en était bien ainsi.

ACTION DU CUIVRE. — On avait mis dans un petit tube à réaction spécial ne mesurant que 3 mm. de diamètre intérieur quatre fils de cuivre électrolytique bien polis de 20 mm. de longueur et de 1 mm. de diamètre (surface 2 cq. 6 environ) pesant 0 gr. 5525 ; on faisait agir le gaz tonnant suivant le dispositif habituel tout d'abord à 300° : comme l'état des fils, oxydés ou réduits, pouvait dépendre de la température, pour éviter la perte de

temps nécessaire pour atteindre l'état stable avant chaque expérience et pour éviter la modification de la surface pouvant en résulter, les fils étaient maintenus dans un courant de gaz tonnant à 300°, même la nuit. Dans ces conditions, l'activité catalytique de cet échantillon de cuivre malgré son faible poids et sa petite surface, était bien supérieure à celles rencontrées jusqu'ici comme le montre le tableau suivant :

N°	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.			0/0
406	300	65	23,2	17,4	5,8	1,33	1,39	25,6
407	300	311	109,6	79,3	30,3	1,35	1,42	27,6
408	300	446	73,3	8,2	65,1	2,89	3,40	88,8
409	300	548	113,8	36,2	77,6	2,37	3,06	68,2
410	300	393	82,7	33,0	47,7	2,26	2,50	57,7
411	300	446	96,8	37,4	59,4	2,19	2,45	61,4

Comme on le voit, les proportions combinées sont importantes pour de faibles durées de contact ; la courbe des proportions combinées en fonction de la durée de contact diffère de celles obtenues précédemment : elle tourne en effet sa concavité vers l'axe des ordonnées : il y a lieu de n'y pas attacher d'importance, cela tient en partie à l'ordre dans lequel sont effectuées les expériences : l'activité croît, en effet, d'une expérience à l'autre et pour de fortes proportions combinées, la précision diminue.

On a alors fait une nouvelle série d'expériences à 280° seulement de façon à diminuer cette activité trop grande.

Voici les résultats obtenus à 280° :

N ^o	T	D	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	d	d'	x
—	degrés	minutes	cc.	cc.	cc.	—	—	0/0
112	280	457	100,2	63,4	36,8	2,25	2,39	36,7
113	280	497	75,0	35,1	39,9	3,27	3,49	53,2
114	280	438	82,0	22,5	59,5	2,57	2,92	70,9
115	280	229	81,7	34,3	47,4	1,38	1,53	59,2
116	280	294	100,3	48,2	52,1	1,45	1,58	54,9
117	280	379	109,0	45,3	63,7	1,72	1,90	58,5
118	280	127	23,7	7,0	16,7	2,64	3,00	70,5
119	280	538	100,6	13,9	86,7	2,64	3,08	86,2

Les deux premières expériences, 112 et 113, ont bien donné des proportions combinées sensiblement proportionnelles à la durée de contact et nettement inférieures, comme il fallait s'y attendre, à celles constatées pour ces mêmes durées de contact à 300°; puis, dans la nuit, par suite d'un arrêt dans le fonctionnement du régulateur de température, celle-ci était montée à 320° : la température fut alors réglée à 280° et l'expérience 114 faite à cette température ; la proportion combinée y est de beaucoup supérieure à celle que l'on pouvait prévoir d'après les deux précédentes : elle était de l'ordre de celles observées en opérant à 300°. On laissa de nouveau pendant la nuit la température monter à 310° et l'on fit ensuite, après avoir rétabli l'équilibre, une nouvelle série d'expériences à 280° : on constate pour les expériences 116, 117 et 118 que les proportions combinées sont sensiblement proportionnelles à la durée de contact et notablement supérieures à celles obtenues précédemment à 300° avec ces mêmes durées de contact.

Ainsi donc, par chauffage préalable à 310° ou 320°

dans le gaz tonnant, l'activité catalytique de l'échantillon était notablement accrue.

On a pu constater, en retirant brusquement le four électrique afin de ne pas modifier l'état des fils de cuivre, que ceux-ci préalablement polis étaient très nettement oxydés : l'oxyde de cuivre est donc le corps stable en présence du gaz tonnant aux environs de 300°.

Dans ces conditions, si l'activité du cuivre augmentait par chauffage préalable à température plus élevée, cela tient sans doute à la formation d'une plus grande quantité d'oxyde, corps stable et actif en présence du gaz tonnant : l'effet de l'élévation de la température augmentait donc d'une façon irréversible la quantité de catalyseur.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODE A VOLUME CONSTANT PAR VARIATION DE PRESSION APRÈS CONDENSATION DE L'EAU FORMÉE

CHAPITRE IV

BUT POURSUIVI. — La méthode à pression constante et à volume variable précédemment employée, à côté d'avantages appréciables, présentait certaines lacunes : elle se prêtait mal, tout au moins sous une forme simple, à l'étude de l'action séparée de l'hydrogène et de l'oxygène sur l'échantillon même du catalyseur ayant servi à la combinaison du gaz tonnant, étude particulièrement intéressante dans le cas de catalyse d'ordre chimique.

Un autre inconvénient de la méthode est la longueur de toutes les opérations : pour le kaolin par exemple, la détermination de chaque point d'une courbe nécessitait en moyenne une journée, parfois davantage ;

dans le cas de catalyseurs plus actifs, la durée même des expériences diminuait, mais, chaque fois que l'on changeait l'échantillon du catalyseur deux jours étaient nécessaires pour remettre en marche l'appareil, enfin la catalyse parasite par les électrodes de platine nécessitait des vérifications périodiques assez longues et entraînait parfois le remplacement des électrodes, d'où nécessité de démonter l'appareil avec nouveaux délais de remise en marche : on voit les lenteurs de la méthode.

Par contre, si les expériences elles-mêmes duraient assez longtemps, à part la période initiale de mise au point de la méthode, elles ne demandaient qu'assez peu de surveillance, l'appareil était automatique, on vérifiait de temps à autre que tout fonctionnait correctement, il n'y avait qu'à échanger les éprouvettes recueillant les gaz avant qu'elles ne fussent pleines : cela ne demandait que quelques instants à des intervalles de, parfois, plusieurs heures : quant à la mesure même des volumes recueillis, grâce au mesureur, elle était rapide.

Cela m'a amené, en même temps que la méthode précédente à en utiliser une autre, moins précise assurément, mais beaucoup plus expéditive, capable de donner rapidement certaines indications intéressantes.

La méthode du tube scellé, bien que pouvant se prêter à l'étude séparée de H^2 ou de O^2 , était d'une technique délicate et surtout n'offrait aucun avantage au point de vue de la rapidité d'emploi, chaque expérience ne donnant qu'un point de la courbe en fonction de la durée de contact.

Dans le cas où une réaction entre gaz est accompagnée d'un changement de volume, il existe une méthode simple qui a souvent été utilisée : elle consiste à mesurer la variation de pression d'une masse gazeuse de composition connue : on en déduit à chaque instant la composition du mélange gazeux.

Comme on le voit, dans cette méthode, au moyen d'une seule expérience pour chaque température, on obtenait la variation de la composition du gaz en fonction de la durée de contact et cela d'une façon continue : on en voit la rapidité. Comme la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène ($2\text{H}^2 + \text{O}^2 = 2\text{H}^2\text{O}$) est accompagnée d'une contraction d'un tiers, la méthode semblait *a priori* applicable ; il y avait toutefois une difficulté : l'eau provenant de la combinaison venait se condenser dans les parties froides de l'appareil amenant une nouvelle variation de pression.

La difficulté résultant de la condensation n'est pas spéciale à cette méthode, mais dans la précédente, où l'on opérait à pression constante et à volume variable, il suffisait d'attendre que le courant gazeux ait atteint un régime stable, la condensation de l'eau se faisant dans les parties froides selon une loi quelconque ; il suffisait qu'elle restât régulière, l'établissement du régime venant seulement augmenter les longueurs de l'expérience.

Pour la série de mesures que je vais exposer dans cette seconde partie, je ne me suis pas astreint à maintenir tout l'appareil à la même température : le manomètre, à mercure, restait à la température ambiante ;

les variations de la pression constatées correspondaient dans ces conditions tant à la contraction du tiers consécutive à la réaction qu'à la condensation dans la partie froide de l'eau formée, la séparation entre ces deux phénomènes ne pouvant être faite, néanmoins cette méthode simple et rapide donnait un certain nombre de renseignements précieux : elle montrait notamment si un corps donné catalysait le gaz tonnant et à partir de quelle température, elle donnait une idée de son degré d'activité ; dans le cas de catalyseurs chimiques, pour les métaux, par exemple, elle montrait lequel, du métal ou de l'oxyde est stable en présence du gaz tonnant, elle permettait d'étudier l'action séparée de l'hydrogène et de l'oxygène exactement dans les mêmes conditions que pour le gaz tonnant et tout cela sans interrompre les mesures poursuivies au moyen de la précédente méthode.

DISPOSITIF SCHÉMATIQUE. — Le tube contenant le catalyseur est maintenu à température fixe dans un thermostat ; il communique avec un manomètre à mercure qui se trouve à la température ambiante. Le vide ayant été fait dans tout l'appareil, on y introduit brusquement à un instant donné un volume connu du gaz à étudier : soit mélange tonnant, soit hydrogène, soit oxygène ; on note les variations de la pression en fonction du temps ; on peut en tirer un certain nombre de conclusions sur la marche de la réaction.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Plusieurs appareils ont été employés successivement, se perfectionnant et se compliquant peu à peu ; voici le dispositif employé en der-

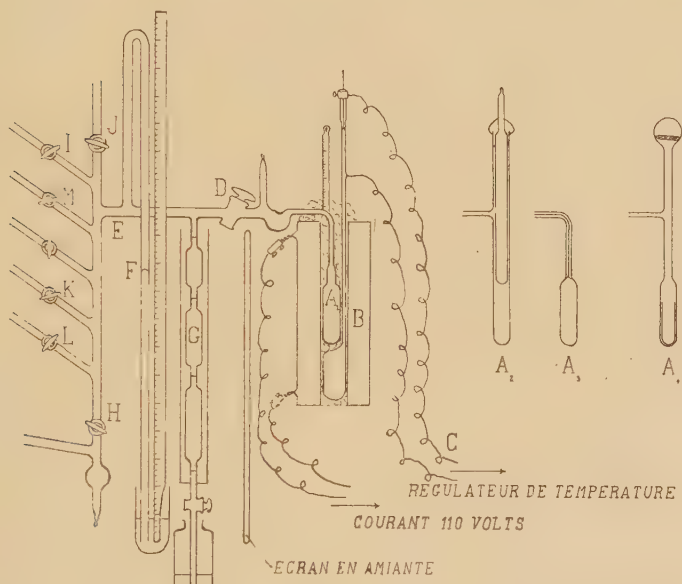


Figure 9. — Appareil à volume constant et pression variable par condensation de l'eau formée.

nier lieu (appareil n° 3) : il est représenté sur la figure 9.

Le catalyseur était disposé au fond d'un tube à réaction A_1 dont la forme a varié ($A_1A_2A_3$), en verre de Thuringe à l'intérieur d'un thermostat qui consistait, comme dans la méthode précédente, en un four électrique à résistance B muni d'un régulateur électrique C. Un thermomètre à mercure donnait la température. La chambre à réaction communiquait par un robinet

à voie inclinée D situé hors du thermostat avec la chambre de distribution E, celle-ci comportait un manomètre à mercure F et communiquait avec un groupe de capacités G de volume connu ; leur remplissage par du mercure permettait de faire varier le volume total de l'appareil. La chambre de distribution comprenait en outre divers robinets : H et I permettaient de la mettre en communication avec deux trompes à mercure ; J, K et L, respectivement avec un réservoir à gaz tonnant, à hydrogène ou à oxygène ; M avec l'atmosphère. Le gaz tonnant était produit par l'électrolyse, entre deux fils de platine, d'une solution d'acide phosphorique ; l'oxygène était produit par décomposition de chlorate de potasse pur : on opérait dans un appareil en verre directement soudé au distributeur. On y faisait le vide à la trompe à mercure puis on chauffait quelques instants pour dégager un peu d'oxygène ; après avoir fait de nouveau le vide on recommençait à dégager l'oxygène ; un manomètre à mercure permettait de suivre l'opération : on arrêtait le chauffage quand la pression obtenue était suffisante et un robinet isolait le réservoir à oxygène du générateur.

L'hydrogène était produit dans les mêmes conditions : dans ce cas, on employait l'action de la potasse sur le formiate de potasse ; l'eau dégagée était absorbée sur de l'anhydride phosphorique.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — Le robinet D étant fermé, on commençait par faire le vide dans le distributeur.

Le catalyseur ayant été mesuré et pesé était placé à l'intérieur de la chambre à réaction ; on soudait celle-ci au reste de l'appareil. Lorsque le tube était revenu à la température ambiante, on scellait au chalumeau la pointe effilée N qui avait servi à la soudure.

On fermait alors le robinet H par où l'on avait fait le vide ; on notait la pression atmosphérique, puis on ouvrait le robinet D, faisant ainsi communiquer le distributeur et la chambre à réaction ; on notait alors la pression dans l'appareil et la température ambiante ; connaissant le volume du mesureur, déterminé directement au préalable, on en pouvait déduire le volume de la chambre à réaction. Dans le cas où l'action de l'air à la température de l'expérience était sans action sensible sur le catalyseur (autrement on faisait le vide et l'on introduisait un gaz inerte) sans avoir fait le vide dans l'appareil, on amenait le four électrique servant de thermostat à la température choisie ; une demi-heure après que l'équilibre avait été atteint, on notait, outre la température ambiante et celle du thermostat, la nouvelle pression dans l'appareil ; on en pouvait calculer le volume chauffé et savoir ainsi quelle était la masse de gaz, ramenée à 0° et 760 mm., qui correspondait à toute pression lue sur le manomètre.

On effectuait ces deux jaugéages une seule fois pour chaque nouvel échantillon, soit au début, soit à la fin d'une série, l'expérience ayant montré que le volume de la partie chauffée ainsi déterminé, par exemple à 300°, était encore pratiquement valable entre 200° et 350°.

On faisait ensuite le vide dans l'appareil ; on pouvait recueillir le gaz contenu et le mesurer au mesureur comme contrôle ; la concordance était très suffisante dans la pratique, toutes les mesures faites par cette méthode étant destinées à donner l'ordre de grandeur des phénomènes ; les divergences constatées provenant surtout de l'incertitude sur l'état hygrométrique des gaz employés.

Le vide étant fait dans tout l'appareil, on pouvait commencer les expériences proprement dites : le robinet H communiquant avec la trompe ayant été fermé, le robinet D restant ouvert on introduisait le gaz choisi, par exemple, pour le gaz tonnant, en manœuvrant le robinet J, jusqu'à ce que la pression dans l'appareil soit légèrement inférieure à la pression atmosphérique. On notait la pression initiale, qui, comme on l'a vu, permettait de calculer la masse de gaz mise en réaction, et ensuite les pressions successives en fonction du temps. Cette étude pouvait être poussée jusqu'à combinaison totale, la pression finale dans l'appareil n'étant plus alors que la tension maxima de la vapeur d'eau à la température ambiante, ou encore on pouvait arrêter l'expérience à une pression quelconque, en ouvrant le robinet H et en faisant rapidement le vide à la trompe à mercure ; l'analyse du gaz ainsi recueilli montrait s'il y avait eu variation dans sa composition. Le vide étant fait dans l'appareil celui-ci était tout prêt pour une nouvelle expérience.

Dans certains cas, d'ailleurs assez rares, cette

manière d'introduire le gaz à étudier directement sur le catalyseur présentait des inconvénients, bien que la durée de l'opération ne fût que d'une quinzaine de secondes environ : par exemple, dans le cas de catalyseur très actif, où cette durée n'était plus négligeable, ou encore lorsqu'on voulait étudier spécialement le début de la réaction.

Dans ce cas, on opérait un peu différemment : le vide ayant été fait dans tout l'appareil, on fermait le robinet D et l'on n'introduisait le gaz choisi que dans le distributeur seulement ; on notait la pression atmosphérique, la pression dans le distributeur ainsi que la température ambiante et celle du thermostat. On ouvrait alors brusquement le robinet de communication D à l'instant zéro et cinq secondes après, nécessaires à l'équilibre du niveau du manomètre, on notait la pression dans l'appareil ; les jaugeages précédemment effectués permettaient de calculer quelle aurait dû être la pression initiale et de connaître par conséquent la variation de pression pour les cinq premières secondes ; l'expérience était ensuite poursuivie comme précédemment.

L'analyse du gaz tonnant restant en expérience était faite chaque fois qu'une expérience avait présenté une anomalie, car il y avait toujours un doute sur l'étanchéité des nombreux robinets que comportait l'appareil.

CALCUL DU GAZ TONNANT COMBINÉ. VITESSE DE DÉPRESSION.

— Pour mesurer ici la quantité combinée, nous n'avons

que la variation de la pression ; or celle-ci résulte, pour une part, de la combinaison du gaz tonnant avec formation de vapeur d'eau, combinaison accompagnée instantanément d'une contraction égale au tiers du volume du gaz tonnant combiné, et, pour une autre part, de la condensation de la vapeur d'eau ainsi formée, phénomène plus ou moins rapide, capable d'amener au bout d'un temps variable une contraction égale aux deux autres tiers du volume combiné : on ne peut donc déduire de la pression à un moment donné la composition du mélange gazeux ; la méthode est donc bien loin d'être quantitative : elle permet toutefois de voir rapidement s'il y a action ou non, ou encore de savoir que celle-ci a été totale, la pression n'étant plus dans ce cas que la tension maxima de la vapeur d'eau à la température de la partie la plus froide de l'appareil.

De plus, bien que la loi suivant laquelle la pression varie en fonction de la combinaison du gaz tonnant nous soit inconnue, il n'en existe pas moins une relation entre ces deux grandeurs ; aussi était-il intéressant d'étudier la rapidité avec laquelle diminuait la pression sous l'influence de différents facteurs, on pouvait espérer en tirer des indications sur la façon dont variait dans ces conditions la vitesse de combinaison du gaz tonnant.

J'ai été ainsi amené à considérer ce que nous appellerons la « vitesse de dépression » $\frac{dp}{dt}$ à un instant donné : c'est le nombre de millimètres de mercure

dont la pression a diminué pendant la minute précédant l'instant considéré, et à étudier comment variait cette vitesse de dépression au cours d'une même expérience avec le temps ou dans des expériences successives où l'on faisait varier séparément l'un des facteurs.

TABLEAUX. — Je ne puis songer à réunir en tableaux les différentes caractéristiques de toutes les expériences faites par cette méthode : elles sont en effet beaucoup trop nombreuses, dépassant 300, chacune d'elles comprenant en moyenne une vingtaine de mesures ; je me contenterai donc de donner par la suite, selon les besoins, les caractéristiques des plus typiques d'entre elles, à l'appui des faits exposés.

Je vais maintenant montrer les résultats obtenus par cette méthode avec différents catalyseurs ; bien qu'en réalité l'ordre suivi ait été différent, je vais d'abord donner les résultats obtenus avec le cuivre qui sont de beaucoup les plus simples et ont permis de mettre nettement en évidence le rôle de la condensation de l'eau formée sur la marche des expériences.

CHAPITRE V

ETUDE DU CUIVRE COMME CATALYSEUR

Etant donnée la facilité avec laquelle le cuivre est soit oxydé, soit réduit, à des températures peu élevées, il était à penser que le cuivre devait être un bon catalyseur, probablement d'ordre chimique, pour le gaz tonnant.

Le métal employé était du cuivre électrolytique presque pur (99,94 0/0) à l'état de fil de 1 mm. de diamètre par morceaux de 4 cm. environ ; sa surface était aisément calculable mais, comme on le verra par la suite, l'influence de la surface n'a pu être mise en évidence pour différentes raisons.

Les expériences ont porté sur quatre échantillons différents de cuivre en fils et sur un échantillon d'oxyde de cuivre provenant de la calcination à 1.000° du sulfate $\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$: en voici les caractéristiques.

	Poids	Surface	Nombre d'expériences
	gr.	sq.	
Cuivre n° 1.	5,134	24	7
Cuivre n° 2.	14,480	53	2
Cuivre n° 3.	17,996	85	5
Cuivre n° 4.	15,080	70	56
Oxyde de cuivre n° 5.	0,2915	x	8

Comme je l'ai déjà indiqué je ne donnerai ici que les caractéristiques de certaines expériences à l'appui des conclusions auxquelles je suis arrivé en rappelant qu'elles sont basées dans la presque totalité des cas, non sur une expérience unique mais sur tout un ensemble d'expériences.

RÉALITÉ DE LA CATALYSE. — Lorsqu'on introduit du gaz tonnant, dans les conditions précédemment indiquées, à 300° par exemple, soit sur du cuivre, soit sur de l'oxyde de cuivre, on constate aussitôt qu'il y a, dans un cas comme dans l'autre, diminution de la pression correspondant à une disparition de gaz : il y a donc action du gaz tonnant : si elle était uniquement due, selon le cas, soit à l'oxydation, soit à la réduction, la pression cesserait de varier après qu'elle aurait été réduite aux deux tiers de la pression initiale (disparition par oxydation de tout l'oxygène du gaz tonnant), soit encore au tiers de cette pression (disparition de l'hydrogène par réduction de l'oxyde et condensation de l'eau formée), et de plus la composition du gaz tonnant aux différentes périodes de l'expérience varierait d'une façon considérable : or, on ne constate rien de tel : pratiquement, dans un cas comme dans l'autre, la pression tend à s'annuler et la composition du gaz tonnant ne varie sensiblement pas.

Voici en exemple une expérience à 300° sur du cuivre électrolytique (cuivre n° 4, exp. n° 217 ; voir les caractéristiques page 52, tableau XVI) comme on le voit, la variation de pression est rapide dépassant pendant une

partie de l'expérience un centimètre de mercure par minute ; la pression initiale était de 712 mm. de mercure, la pression correspondant à la disparition de tout l'oxygène aurait été encore de 480 mm., or, après 1 h. 12 minutes, la pression constatée n'était plus que de 63 mm. et la diminution de pression se poursuivait encore à raison d'environ 0 mm. 8 par minute, la pression correspondant à la disparition totale du gaz tonnant, tension maxima de la vapeur d'eau à la température de la partie froide, étant de 16 mm.

Dans une autre expérience à 300° sur de l'oxyde de cuivre (échantillon n° 5, exp. n° 290), la pression initiale du gaz tonnant introduit ayant été de 763 mm., lorsqu'elle eut été réduite à 370 mm., on fit le vide à la trompe à mercure en recueillant les gaz restants ; on détermina au mesureur leur volume, on les combina eudiométriquement et le résidu en fut soigneusement mesuré et analysé : la composition du gaz restant en contact avec CuO en fin d'expérience 9 cc. 0 renfermait 99,3 0/0 de gaz tonnant et 0,6 0/0 d'hydrogène, or le gaz tonnant dont on était parti avait précisément la même composition ; gaz tonnant 99,2 0/0, hydrogène 0,6 0/0.

Dans ces conditions il y a bien réellement combinaison, catalytique vu la température, de l'hydrogène et de l'oxygène.

COMPOSÉ STABLE EN PRÉSENCE DU GAZ TONNANT. — Ce qui précède n'est toutefois pas applicable à la première expérience faite au moyen du cuivre métallique : en

effet, on constate, soit après refroidissement, soit, afin de ne pas modifier l'état existant à chaud, en retirant brusquement le four électrique en cours d'opération, que les fils de cuivre précédemment polis qui ont servi à la combinaison sont oxydés : il y a donc eu fixation d'une certaine quantité d'oxygène. En effet, la courbe représentative de la pression en fonction du temps pour une première expérience sur le cuivre poli se différencie-t-elle nettement de celles des expériences suivantes, celles-ci étant comparables entre elles : cela tient à ce qu'il n'y avait plus oxydation mais catalyse, l'oxydation constatée, dans les conditions où l'on opérait, restant comme on le verra, toute superficielle.

On conclut de ceci que, aux températures où l'on opérait, entre 200° et 330° , c'est l'oxyde de cuivre qui est stable en présence du gaz tonnant.

TEMPÉRATURE DU DÉBUT DE LA RÉACTION. — Quant à la température même à partir de laquelle la combinaison catalytique se produit, elle dépend essentiellement, comme d'ailleurs, pour toute autre réaction catalysée ou non, de la sensibilité même de la méthode employée : la température ainsi trouvée n'est donc jamais qu'une limite supérieure à la température de début de la réaction.

La méthode employée, par variation de pression, était, en elle-même très sensible mais ne donnait, comme on l'a vu, aucun renseignement sur l'origine même de la dépression : c'était la vérification de la nature même de la réaction, par analyse de gaz, qui

limitait en réalité la précision de la détermination de la température du début de la réaction.

On a pu constater d'une façon certaine dès 200°, la combinaison du gaz tonnant en présence de cuivre métallique ou, plus exactement, en présence de l'oxyde de cuivre qui tout d'abord se forme d'une façon superficielle en présence du gaz tonnant à 200° comme à 300°.

VARIATION DE LA PRESSION EN FONCTION DU TEMPS. — Lorsqu'on introduit brusquement à 300°, selon la méthode indiquée plus haut, du gaz tonnant sur du cuivre, précédemment oxydé par une première opération, on constate aussitôt une ascension de la colonne mercurielle correspondant à une diminution de pression : celle-ci, importante au début, de l'ordre par exemple de 40 à 50 mm. de Hg par minute, diminue rapidement et au bout d'un temps court, une ou deux minutes, la variation de pression devient sensiblement proportionnelle au temps et la « vitesse de dépression » $\frac{dp}{dt}$ reste sensiblement constante pendant une période assez longue, de l'ordre d'une demi-heure dans les conditions habituelles d'expérience, après quoi la vitesse du phénomène décroît graduellement et la pression tend vers la tension maxima de la vapeur d'eau à la température ambiante.

Voici dans le tableau suivant (tableau XVI) les résultats obtenus avec l'échantillon de cuivre n° 4 : Exp. n° 217 (la deuxième faite sur cet échantillon) et exp. n° 257 : Pour chaque expérience dans la première colonne sont portés les temps en minutes comptés à

TABLEAU XVI

Cuivre n° 4. — Gaz tonnant à 300°

Expérience n° 217			Expérience n° 257 (voir fig. 10)		
t	p	$\frac{dp}{dt}$	t	p	$\frac{dp}{dt}$
0	712,5		0	730	
1 min.	671	41,5	1	679	51
2	656,5	14,5	2	662	17
3	643	13,5	3	647	15
4	629,5	13,5	4	632	15
5	615,5	14,0	5	616	16
			6	600,5	15,5
			7	585	15,5
			11	521,5	15,7
12	507	15,5			
15	465	14,0	15	461	15,0
18	421	14,7			
23	349	14,4	20	383,5	15,0
28	275,5	14,7	26	298	14,2
31	230	15,1			
35	185	11,2	32	222,5	12,6
40	140	9,0			
48	105	4,4			
51	94,5	3,5			
57	88,5	1,0 (?)			
64	79	1,3			
71	73	0,88			
82	64	0,81			

partir de l'introduction du gaz tonnant ; dans la deuxième colonne, la pression en millimètres de mercure constatée au bout de ce temps, dans la troisième

colonne la valeur de $\frac{dp}{dt}$, vitesse de dépression en millimètres de mercure par minute calculée depuis la mesure précédente : on remarquera la constance de cette valeur, d'autant plus que la précision des mesures sur un niveau de mercure en mouvement est forcément assez faible.

On peut constater que pour un même échantillon à 300°, l'allure de la courbe de la pression en fonction du temps, ainsi que la vitesse de dépression fixe atteinte, ne varient pas sensiblement dans les différentes expériences successives : comme on le voit, les valeurs de p et $\frac{dp}{dt}$ (valeur moyenne de $\frac{dp}{dt} = 15$ mm. 1) pour l'expérience n° 257 diffèrent assez peu des valeurs correspondantes de l'expérience n° 217 (valeur moyenne de $\frac{dp}{dt} = 14$ mm. 8) bien que l'échantillon ait subi dans l'intervalle 40 opérations successives tant par action du gaz tonnant que de l'oxygène seul ou de l'hydrogène seul à des températures différentes.

D'autres expériences (exp. n°s 219 et 220) ont été faites à 300° également sur le gaz tonnant en augmentant le volume de l'appareil : pour cela le mercure contenu dans les capacités figurées en G dans la figure 9 (voir page 69) avait été vidé jusqu'à un niveau correspondant à un volume connu : dans ces conditions, le volume total de l'appareil était passé de 19 cc. 6 à 51 cc. 3.

Voici dans le tableau suivant (tableau XVII) les résultats relatifs à l'expérience 219 : la disposition en est la même que dans le tableau précédent.

TABLEAU XVII

Cuivre n° 4. — Expérience à grand volume (54 cc. 3)
n° 219

t	p	$\frac{dp}{dt}$
0	706,5	
1 min.	697	9,5
2	691	6
3	685	6
4	680	5
5	675,5	4,5
6	671	4,5
14	636	4,4
22	596,5	4,9
30	559	4,6
38	525,5	4,2
46	498	3,4
53	466,5	4,5
61	432,5	4,2

Comme on le voit, l'allure du phénomène est tout à fait comparable à celle des expériences à plus faible volume : la valeur de $\frac{dp}{dt}$ reste sensiblement constante ; dans l'expérience n° 219, elle était de 4 mm. 33 par minute, pour l'expérience 220, elle atteignait 4 mm. 44. Le rapprochement de ces valeurs moyennes de celles des expériences nos 217 et 257 (14 mm. 8 et 15 mm. 1) obtenus à plus faible volume nous fournira par la suite des constatations intéressantes.

La variation de pression étant, comme il a déjà été dit, la somme de deux effets successifs, qu'on ne peut distinguer, il n'y a pas de rapport entre la composition

du gaz à un instant donné et la pression observée : la constance de la vitesse de dépression semblait néanmoins intéressante.

L'étude de la variation de la pression en fonction du temps à 250° et 330° a donné des résultats de même ordre qu'à 300° : même allure de la courbe avec vitesse de dépression sensiblement constante, par contre à 200° et 225° les courbes ne présentent plus la même régularité ; la comparaison de ces courbes entre elles, en permettant de dégager l'influence propre de l'élévation de la température de réaction a donné des résultats inattendus.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE RÉACTION. — Voici, réunies sur la figure 10, les courbes, en traits pleins, des pressions exprimées en centimètres de mercure, en fonction des temps, exprimés en minutes, relatives aux températures de réaction de 330°, 300°, 250°, 225°, 200° : les temps origines ont été chaque fois décalés de dix minutes pour donner plus de clarté à la figure ; on a également figuré, en traits interrompus, les valeurs de $\frac{dp}{dt}$, en millimètres de mercure par minute, en fonction du temps pour ces mêmes températures.

On est aussitôt frappé par le peu de différence que présentent entre elles les courbes relatives aux différentes températures, principalement entre 250° et 330° : pour mieux mettre en évidence ce résultat dans la figure 11, on a porté en abscisses les températures de réaction et en ordonnées les valeurs moyennes de $\frac{dp}{dt}$

correspondant à ces températures : on voit que la variation de cette valeur avec la température, contrairement à ce que l'on constate habituellement pour les vitesses de réaction, n'obéit pas à une loi exponen-

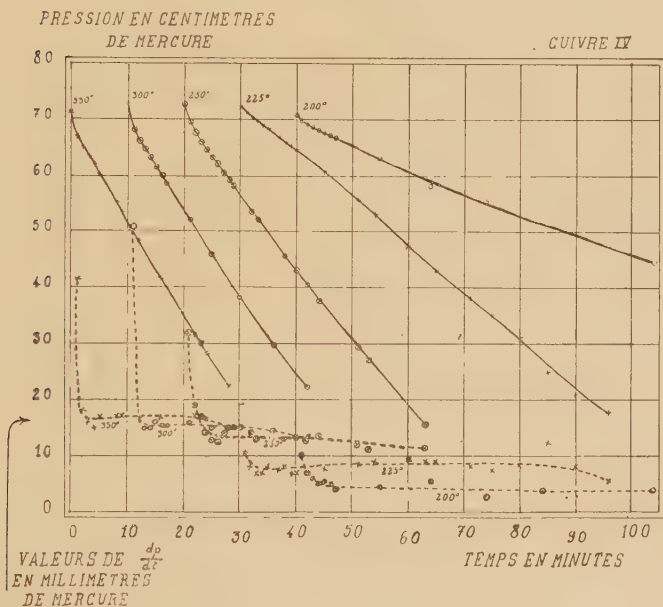


Figure 10. — Influence de la température de réaction.

tielle : on constate notamment entre 225° et 250° une discontinuité très nette dans la courbe après laquelle la valeur moyenne de $\frac{dp}{dt}$ devient sensiblement proportionnelle à l'augmentation de la température ; nous verrons par la suite l'explication de cette anomalie.

Il faut également remarquer que, à 200° et 225°, la valeur de $\frac{dp}{dt}$ est beaucoup plus sujette à variation dans

le cours d'une expérience qu'aux températures supérieures, ce résultat est encore beaucoup plus apparent si, au lieu d'une seule expérience, on en considère plusieurs à cette même température : on constate alors

VITESSES DE DEPRESSION
EN MILLIMETRES DE MERCURE

KAOLIN III

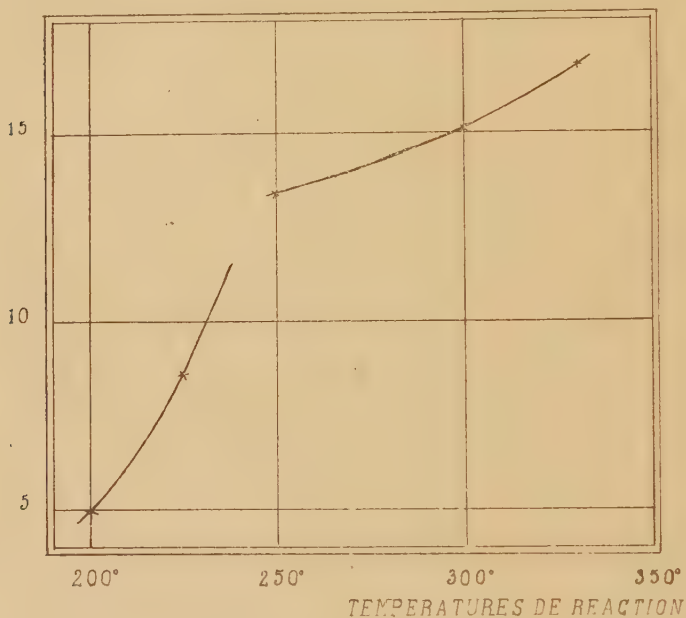


Figure 11. — Influence de la température sur la vitesse limite de dépression.

d'une expérience à l'autre de très notables différences de la valeur moyenne de $\frac{dp}{dt}$: celle-ci varie notamment selon le traitement précédemment subi par le catalyseur ; par exemple le cuivre n'ayant catalysé qu'à 200° est beaucoup moins actif que celui ayant catalysé anté-

rieurement à 300°, alors qu'entre 250° et 330° on ne trouve pas de différence sensible d'une expérience à l'autre, quel qu'ait été le traitement préalable : nous reviendrons sur ce point.

OXYDATION DU CUIVRE. — Si sur du cuivre en fils ayant servi à la catalyse, dont on a détruit au préalable l'oxydation toute superficielle par action de l'hydrogène, on fait arriver à 300°, comme il a été dit, de l'oxygène pur, on constate aussitôt une très rapide ascension de la colonne mercurielle correspondant à la disparition de l'oxygène : comme, dans le cas actuel, il n'y a pas formation d'autres composés gazeux, la variation de pression permet de calculer exactement la quantité d'oxygène combinée à chaque instant. On constate aussitôt que la vitesse, extrêmement rapide au début, va en diminuant constamment et rapidement pour devenir très faible.

Pour mieux étudier cette vitesse de dépression au début, au lieu d'introduire progressivement l'oxygène sur le cuivre jusqu'à une certaine pression, opération qui demandait une dizaine de secondes pendant lesquelles on ignorait la quantité fixée, on s'est servi du dispositif précédemment décrit, consistant à n'introduire l'oxygène que dans le distributeur seulement, à en mesurer la pression puis à ouvrir brusquement le robinet D faisant communiquer distributeur et chambre de réaction : on a vu que dans ces conditions, connaissant la température du thermostat, la température ambiante, le volume total de l'appareil, celui du distributeur

ainsi que le volume de la partie chauffée, on peut calculer la pression qu'aurait eue l'oxygène répandu dans tout l'appareil, s'il n'y avait eu aucune réaction et par cela même déterminer la quantité d'oxygène fixé dans l'expérience avant que toute mesure fût directement possible.

Voici, dans le tableau suivant (XVIII), les résultats relatifs à l'une de ces expériences, l'origine des temps est comptée à partir de la première mesure de pression qui a pu être faite : l'ouverture du robinet avait eu lieu cinq secondes auparavant.

On voit avec quelle rapidité l'oxygène est absorbé, au début surtout. Afin de montrer que la diminution si rapide de la vitesse d'absorption de l'oxygène n'était pas due à l'influence de la diminution de pression, on avait, après la sixième minute, introduit une nouvelle quantité d'oxygène, la pression devenant ainsi bien supérieure à la pression initiale : la vitesse d'absorption continua à décroître ; une diminution de la pression après la quatorzième minute n'amena pas non plus de variation sensible.

On pouvait également attribuer la rapidité de l'action au début à l'oxydation, non pas du cuivre, mais de l'hydrogène qui y aurait adsorbé lors de la réduction préalable des fils : l'ordre de grandeur des quantités occluses est hors de rapport avec les variations de pression constatées : en effet, dans l'expérience dont il est question (exp. 230), même en admettant que tout l'hydrogène qui y fut employé pour la réduction des fils de cuivre y soit resté à l'état occlus, ce qui n'est cer-

TABLEAU XVIII

*Oxydation du cuivre. — Echantillon n° 4.**Expérience n° 231.*

<i>t</i>	<i>p</i>	$\frac{dp}{dt}$
—	mm.	(millimètres par minute)
— 5 s. (1)	441 (2)	»
0	421,5	234
15 s.	379	170
30 s.	349	120
45 s.	327	88
1 m.	311	64
1 m. 30 s.	287,5	47
2 m.	271	33
3 m.	247	24
4 m.	231	15,5
6 m. (3)	210	10,7
7 m.	730,5	»
8 m.	726	4,5
10 m.	718	4,0
12 m.	712,5	3,25
14 m. (4)	707,5	2,5
15 m.	516,5	»
16 m.	514,5	2,0
18 m.	511	1,75
20 m.	508	1,5
42 m.	479	1,3
56 m.	464	1,1
1 h. 21 m.	445	0,7
2 h. 23 m.	408,5	0,6

1. Ouverture du robinet de communication.

2. *Pression calculée.*

3. Il a été introduit ici directement une certaine quantité d'oxygène pur.

4. Il a été fait ici un vide partiel.

tes pas, la disparition de la quantité d'oxygène correspondante n'amènerait qu'une variation de pression de 15 mm. de mercure, quantité absolument négligeable devant les variations de pression constatées.

Dans ces conditions, la diminution de la vitesse d'oxydation doit être attribuée à la couche d'oxyde formée qui ralentit l'oxydation ultérieure ; dans le cas actuel, étant donné ce que l'on connaît sur le volume de l'appareil employé, ainsi que sur la répartition des températures, on peut, connaissant la surface du cuivre, calculer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée aux divers instants : après six minutes, elle est de l'ordre de 0 mm. 0005 ; après 14 minutes de 0 mm. 00053 ; après 1 h. 21 de 0 mm. 00075 et après 2 h. 31 de 0 mm. 00084.

RÉDUCTION DU CUIVRE OXYDÉ. — Si, sur du cuivre en fils préalablement oxydé, on fait arriver à 300°, dans les conditions habituelles de l'hydrogène pur, on constate aussitôt une diminution de la pression.

Voici, à titre d'exemple, l'une de ces expériences (n° 245) sur l'échantillon n° 4 préalablement oxydé : l'hydrogène avait été introduit d'abord dans le distributeur seulement, puis le robinet D le faisant communiquer avec la chambre à réaction avait été ouvert brusquement.

Voici dans le tableau suivant (XIX) les résultats obtenus : les notations y sont les mêmes que dans les tableaux précédents.

TABLEAU XIX

*Cuivre n° 4 préalablement oxydé. — Réduction
par l'hydrogène pur (Exp. n° 245)*

t	p	$\frac{dp}{dt}$
0 m.	425,5 (calculée)	»
1	407	18,5
2	375,5	31,5
3	345	30,5
4	314,5	30,5
5	284	30,5
6	255,5	28,5
7	227	28,5
9	180	23,5
16	74	15,0
17	69	5,0

On voit qu'après une très courte période où, au début, la valeur de $\frac{dp}{dt}$ croît, celle-ci reste ensuite assez longtemps stationnaire tout en décroissant légèrement; quant à déduire de là la vitesse de réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, il n'y faut pas songer : la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène avec formation d'eau se faisant sans variation du volume gazeux, la variation de pression constatée n'est donc due qu'à la seule condensation de l'eau formée : on remarquera seulement que la quantité d'eau condensée a une tendance à être proportionnelle au temps, et que, à 300°, la vitesse de dépression pour l'hydrogène seul est d'environ 30 mm. par minute, alors que, dans les mêmes conditions, elle n'est que d'environ 15 mm. avec le gaz tonnant.

CONDENSATION DE LA VAPEUR D'EAU. — Dans le cas de la réduction comme dans celui de la combinaison du gaz tonnant, la condensation de l'eau formée ayant une grande importance sur la marche du phénomène, j'ai été amené à étudier isolément la condensation de quantités d'eau connues dans des conditions expérimentales voisines de celles où l'on opérait précédemment.

On sait que, étant donné un récipient clos contenant un gaz inerte sec maintenu à des températures fixes et différentes, les unes supérieures, les autres inférieures à 100° , si l'on vient à introduire de l'eau dans la partie chauffée au-dessus de 100° , l'eau se volatilise et vient se condenser dans la partie la plus froide : une fois l'équilibre rétabli, la pression finale du système est égale à la pression initiale du gaz sec augmentée de la tension maxima de la vapeur d'eau à la température de la partie la plus froide de l'appareil : il était intéressant de voir avec quelle vitesse cet équilibre était atteint.

Pour cela, la chambre à réaction était surmontée d'un tube vertical terminé par une boule dans laquelle on plaçait horizontalement une petite ampoule scellée contenant un poids connu d'eau (voir figure 9, A_4) : la chambre à réaction étant maintenue à 300° dans le thermostat, on faisait un vide partiel dans tout l'appareil, et, après que l'équilibre de température avait été atteint, on notait la pression ; d'une secousse on faisait alors tomber l'ampoule dans la partie chauffée où elle se brisait avec volatilisation de l'eau contenue et accroissement de pression ; le retour à la pression ini-

tiale renseignait, en fonction du temps, sur la marche de la condensation.

Sept expériences ont été réussies par cette méthode un peu délicate : voici pour l'une d'entre elles (exp. n° 299) les différentes caractéristiques :

Volume total de l'appareil 39 cc. 6 ; volume de la partie chauffée à 300°, 15 cc. 0 ; poids de l'eau dans l'ampoule, 11 mgr. il suffisait de 3 mgr. d'eau pour que sa vapeur à 300° occupât tout le volume de la partie chauffée.

La partie verticale du tube à réaction devant laisser passage à l'ampoule avait un diamètre de 5 mm. environ, sensiblement plus grand que ceux (1 à 3 mm.) habituellement employés.

Voici dans le tableau suivant (XX) les résultats obtenus : les notations des trois premières colonnes sont les mêmes que précédemment ; dans la quatrième colonne est indiquée la proportion pour 100 de vapeur d'eau restant dans la partie chauffée calculée d'après la pression.

On voit ainsi que la condensation de la vapeur d'eau n'est pas dans ces conditions un phénomène instantané, ni même rapide ; 15 minutes après l'introduction de l'eau, 38,5 0/0 du volume chauffé est encore occupé par la vapeur d'eau ; on voit aussi que, au début surtout, la condensation a une tendance à être proportionnelle au temps.

On retrouve ces résultats dans les différentes expériences, mais les valeurs de la vitesse diffèrent sensiblement avec la forme et les dimensions de l'appareil et peut-être aussi avec la pression initiale.

TABLEAU XX

Expérience n° 299. Condensation de la vapeur d'eau

t	p	$\frac{dp}{dt}$	Volume occupé par H ² O 0/0
0	360 mm. (avant H ² O) gaz humide		
30 s.	480		98
1 m.	478		
1 m. 30 s.	475		
2 m.	472	6	87
4 m.	457	7,5	
5 m.	450	7	72
6 m.	444	6	
7 m.	437	7	
9 m.	428	4,5	53,5
11 m.	420	4	
15 m.	411	2,2	38,5
23 m.	405	0,8	1
28 m.	400	1,0 (?)	28
60 m.	386	0,4	14
88 m.	380	0,2	8

INTERPRÉTATION DES ANOMALIES OBSERVÉES. — Comme on l'a vu dans le cas particulier du cuivre, ou plutôt de son oxyde, la variation de pression est très sensiblement proportionnelle au temps : cette propriété, sans qu'il soit fait aucune hypothèse sur ce qui peut en être la cause, présente l'avantage de permettre très simplement de comparer directement entre eux les résultats que l'on a obtenus en faisant varier séparément chacun des différents facteurs.

L'anomalie principale qui a été constatée est la dis-

continuité que présente un peu au-dessous de 250° la vitesse de combinaison sous l'influence de l'augmentation de la température de réaction.

Voici l'explication qui paraît la plus plausible : à 200°, au contact de l'oxyde de cuivre, le gaz tonnant se combine avec une certaine vitesse en donnant de l'eau dont la présence ralentit évidemment l'action ultérieure du gaz tonnant restant, mais cette vapeur d'eau se diffuse et se condense dans la partie froide, laissant arriver au contact du catalyseur de nouvelles quantités de gaz tonnant qui réagissent à leur tour : la courbe des pressions en fonction du temps se trouve être sensiblement une droite, la valeur de $\frac{dp}{dt}$ est sensiblement constante au cours d'une même expérience, ce qui doit tenir à l'établissement d'un régime stable, la quantité d'eau condensée étant égale à chaque instant à la quantité d'eau formée.

A 230°, la quantité de gaz tonnant combiné par minute augmente, comme il est naturel, elle tend également à diminuer l'action ultérieure, mais par contre, l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau tend également à augmenter la vitesse de diffusion ; on constate, comme à 200°, que $\frac{dp}{dt}$ est encore presque constant et sa valeur a augmenté.

A 250°, mêmes phénomènes, constance de $\frac{dp}{dt}$ (et cela, même dans des expériences différentes) et nouvelle augmentation de cette valeur constante ; par contre, à 300° et 330°, si $\frac{dp}{dt}$ est toujours constant, la valeur de

cette constante diffère très peu de celle obtenue dès 250°, alors que la vitesse de réaction croissant, comme on sait, selon une loi exponentielle la quantité d'eau formée devrait être considérablement plus importante à 330° et 300° qu'à 250°.

Pour expliquer ceci, on peut penser que les vitesses de diffusion, et surtout de condensation, ne croissent pas selon la même loi que les vitesses de réaction avec l'élévation de la température : la vitesse de condensation, notamment, dépend principalement de la section du tube, de la répartition des températures dans la portion de l'appareil à température variable et fort peu de la température même où est maintenu le catalyseur.

On est amené à penser que, dans ces conditions, à partir d'une certaine quantité d'eau condensée, la vitesse de condensation cesse de croître avec la teneur en eau du mélange et atteint une limite dépendant des conditions d'expérience telle que section du tube, répartition des températures, nature du gaz employé, etc., qu'à partir de ce moment c'est cette vitesse de condensation limite qui règle la marche de l'expérience.

Cette hypothèse est confirmée par les expériences directes de la condensation de la vapeur d'eau où l'on voit, dans l'expérience 299, tableau XX, que la quantité d'eau condensée par minute pendant les sept premières minutes est sensiblement constante, bien que la teneur moyenne en eau dans la partie chauffée ait passé de 98 0/0 à 60 0/0 pendant cet intervalle de temps.

Dans le cas du cuivre n° 4, avec l'appareil employé, cette limite était atteinte entre 230° et 250° : à partir de

cette température, la quantité d'eau pouvant être évacuée par minute resté à peu près fixe, l'activité plus grande du catalyseur a pour effet d'augmenter la teneur en vapeur d'eau au voisinage du catalyseur jusqu'à ce qu'elle soit devenue suffisante pour ne plus permettre que la combinaison, précisément, de la quantité d'eau limitée qui peut être condensée, tout au moins pendant la plus grande partie de l'expérience : l'effet de l'augmentation de la température est donc d'accroître la teneur en vapeur d'eau au contact du catalyseur.

Cette hypothèse d'une vitesse limite de condensation donne également l'explication d'un certain nombre d'autres phénomènes, en plus de celui du peu d'effet de l'augmentation de la température de réaction : par exemple, si à 300° on constate que le traitement subi antérieurement par le cuivre n'a pas d'effet sensible sur les résultats obtenus, contrairement à ce qui a été observé dans la méthode précédente, au moyen du courant gazeux, cela tient à ce que, dans nos conditions expérimentales, à 300°, la vitesse limite de condensation était atteinte qui seule réglait le phénomène et au contraire à 200° où l'on était au-dessous de cette limite, l'activité du cuivre dépendait nettement des traitements subis antérieurement, se modifiant même légèrement au cours d'une même expérience.

On peut expliquer de la même façon qu'avec des échantillons de cuivre différents dans des appareils différents, on n'ait pu constater aucune proportionnalité entre les quantités de gaz tonnant combinés en des temps égaux et la surface des échantillons : la quantité

de gaz tonnant à 300° rapportée à 1 cq. de cuivre s'est trouvée varier parfois dans le rapport de 1 à 30.

Au contraire, en employant le même catalyseur dans le même appareil, cuivre n° 4 dans l'appareil 4, et en modifiant seulement le volume total, celui-ci passant de 19 cc. 6 à 51 cc. 3, sans modifications dans la chambre de réaction ni dans la partie où se faisait la condensation (voir expérience 219 à grand volume page 54) les quantités de gaz tonnant combinées par minute à 300° étaient de même ordre, ne différant pas de plus de 1 à 2 0/0.

Ainsi donc, l'existence de la vitesse limite de condensation, fait retrouvé expérimentalement, permet d'expliquer simplement les anomalies fort surprenantes rencontrées jusqu'ici : avant d'arriver à cette conclusion, j'ai dû faire un très grand nombre d'expériences, d'autant que le nickel que j'avais étudié tout d'abord, étant donné ses propriétés catalytiques bien connues, présente, comme on le verra, des anomalies qui lui sont propres et qui compliquaient encore le problème : le cuivre, au contraire, par la simplicité de son cas (oxyde stable aux différentes températures étudiées) et grâce aussi à l'emploi d'un appareil où la section de la partie à température variable n'avait que 1 millimètre de diamètre, a permis de se rendre compte du rôle de la condensation : il convient donc de ne pas s'arrêter aux anomalies constatées et de ne pas vouloir tirer de cette méthode très commode plus de renseignements qu'elle n'en peut donner.

CONCLUSIONS SUR LES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DU CUIVRE.

— Voici les résultats obtenus pour le cuivre entre 200° et 330°.

1° L'oxyde de cuivre CuO est la forme stable en présence du gaz tonnant ;

2° L'oxyde de cuivre provoque la combinaison du gaz tonnant avec disparition simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène sans variation dans la composition du gaz tonnant restant ;

3° Avec la méthode employée, on peut affirmer que la catalyse a lieu dès 200°.

4° La vitesse d'oxydation de cuivre, grande au début, décroît très rapidement par suite de la protection que forme la couche d'oxyde ;

5° La réduction se faisant sans variation de volume, sa vitesse ne saurait être mesurée directement par cette méthode : la condensation de l'eau formée donne toutefois une limite inférieure à cette vitesse ;

6° On peut déduire du fait que l'oxyde est la forme stable en présence du gaz tonnant que la vitesse d'oxydation est supérieure à la vitesse de réduction ;

7° La vitesse d'oxydation et ce que l'on peut préjuger de la vitesse de réduction permettent d'expliquer la vitesse de réaction dans la combinaison du gaz tonnant par des réductions et oxydations successives.

J'ai insisté, dans le cas particulièrement simple du cuivre, sur les nombreuses singularités rencontrées et sur la façon dont elles peuvent être facilement expliquées par l'effet de la condensation de l'eau formée : je vais maintenant exposer, au contraire, pour les autres

catalyseurs étudiés, simplement les expériences qui conduisent aux résultats que l'on peut obtenir avec cette méthode, laissant de côté volontairement toutes les anomalies de même nature que précédemment qui pourraient s'expliquer encore par le rôle de la condensation de la vapeur d'eau.

CHAPITRE VI

ETUDE DU NICKEL COMME CATALYSEUR

Etant données les propriétés catalytiques très marquées du nickel, son action sur la combinaison du gaz tonnant a été étudiée par cette méthode avant même celle du cuivre.

Dans le but d'étudier l'influence de la surface, le nickel était employé à l'état de fils de 0 mm. 5 et 1 mm. de diamètre dont on pouvait calculer la surface, le nickel employé ne contenant pas de fer mais seulement 0,5 0/0 de cobalt.

Voici les caractéristiques des différents échantillons employés, ainsi que l'indication du nombre des expériences.

N° de l'échantillon	Poids — gr	Diamètre des fils — mm.	Surface — cq.	Nombre d'expériences —
1	3,812	1	17,4	4
2	7,113	1	32,4	33
3	3,864	0,5	40,6	22
4	10,212	1	46,6	9
5	8,539	1	38,9	15
6	9,915	1	45,2	33
7	10,929	1	49,8	62
				178

Pour l'échantillon n° 5, le fil de nickel avait été recuit puis nettoyé pour enlever l'oxyde formé.

Pour l'échantillon n° 6, le fil de nickel avait été préalablement oxydé à l'air à 1.000° : on l'a réduit en cours d'expériences.

Je vais maintenant indiquer les résultats obtenus par cette méthode sur le nickel, en ne donnant, à titre d'exemple, que les caractéristiques de quelques-unes des trop nombreuses expériences ; l'interprétation des résultats, souvent contradictoires au début en apparence, n'a été possible qu'après que l'étude du cuivre, bien moins compliquée, eût mis en évidence le rôle important de la condensation de l'eau formée.

Dans un but de clarté, je ne suivrai pas strictement l'ordre suivi dans les expériences mêmes.

RÉALITÉ DE LA CATALYSE. — Lorsqu'à 300°, par exemple, on introduit, comme il a été dit, du gaz tonnant sur du nickel métallique, on constate une diminution de pression, celle-ci n'est pas due à une simple oxydation, mais à une disparition simultanée de l'oxygène et de l'hydrogène : en effet, la diminution de pression ne cesse pas lorsque l'on a atteint les deux tiers de la pression initiale, correspondant à la disparition de tout l'oxygène, mais se poursuit jusqu'à combinaison presque totale.

Voici dans le tableau suivant les valeurs successives de la pression en fonction du temps obtenues avec le nickel n° 6 à 300° (Exp. n° 129).

TABLEAU XXI

t	p	$\frac{dp}{dt}$
—	—	—
0	695,5	
7	569,5	18,0
12	485	16,9
17	403,5	16,3
24	285,5	16,9
34	123,5	15,8
43	58	7,3
46	44,5	4,5
50	34	2,6
55	29	1,0
60	29,5	0

Dans une autre expérience (nickel n° 7, exp. n° 194), où la pression initiale était de 707 mm. de Hg, ce qui correspondait à 13 cc. 6 de gaz tonnant à la température ambiante, on fit le vide dans l'appareil après que la pression eut été réduite à 608 mm. : le volume du gaz ainsi recueilli étant de 9 cc. 5 : on en fit la combustion eudiométrique qui laissa un résidu de 0 cc. 16 soit environ 1,1 0/0 du volume initial mis en expérience : or, le gaz tonnant alors employé donnait par combustion eudiométrique, un résidu de 1,2 0/0 : on voit que bien que le tiers du volume mis en expérience ait été combiné, la composition du gaz tonnant n'a pas sensiblement varié : il y a donc bien combinaison catalytique.

VARIATION DE LA PRESSION EN FONCTION DU TEMPS. EXPÉRIENCES A 300° ET A 200°. — Dans le cas particulier du nickel, et cela augmente l'intérêt de cette

étude, on obtient des résultats très différents, selon que l'on opère au-dessus ou au-dessous d'une certaine température voisine de 230°. Voici les résultats obtenus à 300° d'abord puis à 200°.

Expériences à 300° — Si, à 300°, on fait arriver dans les conditions habituelles du gaz tonnant sur le nickel métallique, on observe une diminution de pression. Dans le tableau XXI, page précédente, on a déjà donné les caractéristiques de l'expérience n° 129 sur le nickel n° 6 : la vitesse limite de condensation y était atteinte, l'échantillon préalablement oxydé et ensuite réduit présentant, eu égard à son poids, une grande activité. La courbe représentative des pressions en fonction du temps est sensiblement une droite, ce que nous avons appelé la vitesse de dépression $\frac{dp}{dt}$ étant presque constante.

Voici dans le tableau suivant (XXII) les caractéristiques de l'expérience n° 33 sur l'échantillon n° 2, où la vitesse limite n'était pas atteinte :

TABLEAU XXII

Nickel n° 2. — Expérience n° 33 à 300°.

t	p	$\frac{dp}{dt}$
0	690,5	»
7 min.	567,5	17,6
14	425	20,3
20	278	24,4
25	168,5	22,0
30	84	16,9
35	50	6,8

Comme on le voit la courbe représentative n'est plus une droite comme précédemment : elle tourne d'abord sa concavité vers le haut, puis ensuite vers le bas, la valeur de $\frac{dp}{dt}$ croissant d'une façon très nette tout d'abord, pour décroître ensuite.

D'une façon habituelle, les expériences faites successivement à 300° sur un même échantillon, donnent des résultats très comparables, même lorsque la vitesse limite n'est pas encore atteinte : néanmoins, il est arrivé parfois, mais d'une façon exceptionnelle, qu'au cours d'une série d'expériences à 300°, qui avait donné jusque-là des résultats de même ordre, on ait constaté, sans raison apparente, une brusque et notable diminution de l'activité, suivie dans les expériences ultérieures d'un retour progressif vers l'activité première. La cause de cette anomalie, je le répète exceptionnelle, restée d'abord inexpiquée, sera indiquée par la suite.

Expériences à 200°. Activité initiale. — Les expériences effectuées à 200° donnent, au contraire, d'une façon habituelle des résultats variant soit avec le numéro d'ordre de l'expérience, soit avec le traitement préalable de l'échantillon : nous allons exposer ici les faits, leur interprétation sera également donnée plus loin.

Toutes les fois que le nickel en fils était employé, en premier lieu à 200°, à catalyser du gaz tonnant, on constatait toujours que l'activité qui s'annonçait très notable, décroissait rapidement.

Voici dans le tableau suivant (XXIII), réunies les caractéristiques des trois premières expériences faites successivement à 200° avant tout autre essai sur le nickel poli n° 3 et ensuite celles d'une quatrième expérience, également à 200°, sur ce même échantillon, mais après qu'il eut été plusieurs fois employé à la catalyse à 300° du gaz tonnant.

TABLEAU XXIII

Expériences à 200° sur le nickel n° 3.

Expérience n° 61.

t	p	$\frac{dp}{dt}$
0	721	»
2 min.	698,5	11,2
6	664	8,6
11	615	9,8
16	562	10,6
21	514	9,6
26	465	9,8
31	419,5	9,1
36	389	6,1

Expérience n° 62.

	mm.	
0	722	»
5 min.	698,5	4,7
10	675	4,7
15	646,5	5,7
20	617	5,9
25	587,5	5,9
30	557	6,1
40	497	6,0
50	436,5	6,05

Expérience n° 63.

<i>t</i>	<i>p</i>	$\frac{dp}{dt}$
—	mm.	—
0	722	»
9 min.	696	2,9
19	660,5	3,55
29	625	3,55
39	589,5	3,55
49	555,5	3,4
59	523	3,25
70	490	3,0
79	465	2,8

Expérience n° 79.

	mm.	
0	745	»
15 min.	742	0,2
24	737,5	0,5
33	732,5	0,55
38	730,5	0,4

On remarquera que la vitesse de dépression diminue légèrement dans la première expérience, que, pendant la seconde, cette vitesse est sensiblement constante, mais notablement inférieure à la précédente et qu'il en est de même pour la troisième ; qu'enfin, pour l'expérience 79, où le nickel n° 3 avait servi plusieurs fois à catalyser à 300° depuis les expériences précédentes, la vitesse de dépression est encore beaucoup plus faible.

Diverses expériences, que je ne donnerai pas ici, ont montré de plus qu'un échantillon de nickel (n° 4 et n° 7) ayant servi tout d'abord à la catalyse à 300°, employé

ensuite plusieurs fois successivement à 200°, donne dès le début des résultats comparables entre eux, la vitesse de dépression, toutes choses égales d'ailleurs, n'étant que de l'ordre de celle observée avec l'échantillon n° 3 dans l'expérience 79.

On a pu constater aussi que le surcroît d'activité initial n'avait pas lieu, même en opérant tout d'abord à 200°, lorsque le nickel employé avait été préalablement oxydé (nickel n° 6 chauffé dans l'air à 1000°).

On a vérifié enfin (nickel n° 5) qu'un recuit préalable des fils, suivi d'un décapage à la toile émeri, ne faisait pas perdre au nickel son activité initiale à 200° : nous verrons par la suite comment l'ensemble de ces diverses expériences permet d'expliquer l'activité initiale à 200°.

TEMPÉRATURE DU DÉBUT DE LA RÉACTION. — Comme il a été dit pour le cas du cuivre, cette détermination dépend de la sensibilité de la méthode employée : de plus, dans le cas actuel, elle dépend également des variations d'activité du nickel qui se produisent justement aux basses températures.

On peut dire toutefois qu'à 200°, même après qu'il a perdu de son activité et qu'il est parvenu à son état stable en présence du gaz tonnant, le nickel en fils permet encore une combinaison catalytique très nette ; on n'était pas toutefois très éloigné de la limite de sensibilité que permettait cette méthode.

INFLUENCE DE L'ÉLEVATION DE LA TEMPÉRATURE DE RÉACTION.

— Comme on le sait, l'élévation de la température produit un accroissement de la vitesse de réaction, selon une progression très rapide; cet effet, comme dans le cas du cuivre, se trouve masqué dès qu'on arrive à la vitesse limite de condensation de la vapeur d'eau dans l'appareil : ce phénomène, alors non étudié, venait se compliquer des anomalies déjà décrites aux basses températures : de nombreuses expériences faites à diverses températures, et restées alors sans explications, ont donné par la suite de précieuses indications sur le moment où la condensation limite était atteinte dans les divers cas.

Mais il y a, dans le cas du nickel, un autre effet de l'élévation de la température : c'est qu'avec elle varie également, comme nous allons le voir, le composé du nickel qui peut exister en présence du gaz tonnant et de la vapeur d'eau.

COMPOSÉS DU NICKEL STABLES EN PRÉSENCE DU GAZ TONNANT.

— Lorsqu'on regarde à un moment quelconque le fil de nickel précédemment poli, qu'il ait été employé à 200° ou 340°, son aspect métallique n'est pas modifié : il paraît toujours brillant, ce qui semblerait indiquer que c'est le métal qui est stable dans tous les cas.

L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi.

Ici encore, il y a lieu de distinguer entre les expériences faites à 200° et à 300° par exemple : le composé stable, comme on va le voir, n'est pas le même dans les deux cas, et c'est justement à ce fait qu'il faut attribuer la différence d'allures que présentent les

courbes des pressions en fonction du temps constatées selon que l'on opère à 200° ou à 300°.

COMPOSÉ STABLE A 200°. — Lorsque l'on fait arriver le gaz tonnant à 200° sur du nickel préalablement oxydé (nickel n° 6 chauffé dans l'air à 1000°), on constate une certaine activité, assez faible d'ailleurs : elle ne présente pas de variation sensible d'une expérience à l'autre, on ne constate plus notamment la diminution progressive d'activité si marquée quand on emploie le nickel poli ; on ne constate pas non plus d'augmentation d'activité avec le temps : il n'y a donc pas modification de l'échantillon : on peut, dans ces conditions, penser que l'oxyde NiO est stable.

D'autres faits viennent confirmer cette hypothèse : par exemple, après chacune des expériences nos 61, 62, 63 (voir tableau XXIII, page 69) faites directement à 200° sur le nickel n° 3 poli et présentant la diminution d'activité caractéristique, on a recueilli à la trompe à mercure les gaz restants non combinés après arrêt de l'expérience.

On combina ensuite endiométriquement ce qui restait de gaz tonnant et l'on en mesura et analysa le résidu.

Après la première expérience (n° 61), le résidu restant (0 cc. 3) représentait 2 0/0 du volume mis en expérience, l'analyse n'en put être faite ; après la seconde expérience, le résidu (0 cc. 32) représentait 2,2 0/0 du volume initial et 1,3 0/0 (soit 0 cc. 2) était de l'hydrogène ; après la troisième expérience, le résidu était de 1,1 0/0 (0 cc. 17).

Or, le gaz tonnant employé dans ces expériences donnait par combustion endiométrique directe un résidu de 1,25 0/0 du volume initial, dont 0,6 0/0 était de l'hydrogène.

Ainsi donc, dans les deux premières expériences, il y a eu augmentation du résidu total et l'analyse de ce résidu montre une augmentation de la quantité d'hydrogène libre : il y a donc eu fixation d'oxygène : il ne faut pas oublier toutefois que ces mesures sont surtout d'ordre qualitatif, malgré le soin apporté et l'emploi d'un matériel approprié, étant donnés les très faibles volumes gazeux étudiés.

On voit également que la quantité d'oxygène fixée est très faible : cela représente 0 cc. 1 pour les deux expériences 61 et 62 : on a ainsi un moyen de calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde supposée uniformément répartie sur la surface des fils : l'ordre de grandeur ainsi trouvé est de 0 mm. 00002, ce qui explique pourquoi le nickel paraît encore brillant.

On peut également tirer de ce qui précède une autre conclusion intéressante : la variation relativement si rapide de la pression au début de la première expérience à 200° avec le nickel poli (106 mm. de Hg en 11 minutes) n'est pas due à la disparition même de l'oxygène fixé, car la quantité totale fixée pendant les deux expériences 61 et 62 ne représente qu'une diminution de pression de 5 mm. de Hg environ, quantité absolument négligeable : l'activité initiale est donc due très vraisemblablement à ce que le nickel métallique, qui n'est pas stable à 200°, est un catalyseur plus actif pour le gaz tonnant que l'oxyde qui se forme.

COMPOSÉS DU NICKEL STABLES A 300°. — En faisant agir le gaz tonnant à 300° sur le nickel métallique, on ne remarque pas de variation sensible dans les expériences successives.

Au contraire, en faisant agir le gaz tonnant sur le nickel n° 6 qui avait été préalablement oxydé à 1000°, on constate que la vitesse de dépression est tout d'abord faible, eu égard au poids du fil de nickel employé et surtout à sa surface que l'oxydation n'avait pu qu'augmenter; on constate que cette vitesse de dépression croît graduellement pendant la première expérience d'abord, puis ensuite avec les expériences successives :

Voici les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ (non corrigées) pour ces expériences successives à 300° sur le nickel oxydé n° 6.

Expérience n° 109. — Valeur moyenne de $\frac{dp}{dt}$ dans l'intervalle de 13 à 33 minutes = 2 mm. 8 par minute; entre 33 et 53 minutes = 4 mm. 5; entre 53 et 73 minutes = 5 mm. 2.

Puis, respectivement pour les expériences successives nos 110, 111, 112, 113 et 114, les valeurs moyennes correspondantes de $\frac{dp}{dt}$ dans l'intervalle de 10 à 30 minutes.

$$\frac{dp}{dt} = 6 \text{ mm. } 8; \quad 7,4; \quad 8,5; \quad 7,6; \quad 9,3.$$

On voit l'augmentation progressive de l'activité.

L'échantillon n° 6 ayant été alors réduit par l'hydrogène, puis mis en présence de gaz tonnant à 300°, son activité s'est trouvée considérablement augmentée,

accroissement d'ailleurs masqué en grande partie aussitôt que la vitesse limite de condensation de la vapeur d'eau a été atteinte ; dans le cas actuel, la vitesse limite était d'environ 16 mm. par minute.

Ainsi donc, en partant du nickel oxydé, il y a augmentation très nette dans l'activité du catalyseur ; il y a donc eu modification, réduction très vraisemblablement et, à 300°, en présence du gaz tonnant, ce n'est plus l'oxyde, mais le métal qui est stable.

Ce qui précède n'explique pas pourquoi le nickel employé d'abord à 300° ne présente plus, à 200°, la variation d'activité caractéristique ; de même, les brusques diminutions d'activité constatées parfois à 300°, véritables « empoisonnements » du catalyseur, restent sans explication : or tous deux, selon toute vraisemblance, doivent provenir d'une même cause : à 300°, dans certaines conditions de pression du gaz tonnant et de la vapeur d'eau, le nickel s'oxyderait.

Les brusques diminutions d'activité, plus ou moins prononcées, à 300°, avaient lieu après une expérience où l'action avait été poussée particulièrement loin, la pression étant devenue faible, de l'ordre de 30 ou 40 mm. et ne variant plus que lentement. Ce qui, tout d'abord, avait empêché d'établir la relation entre l'empoisonnement et la prolongation de l'action aux basses pressions, c'est que dans certains cas, notamment avec l'échantillon n° 6 (Exp. 129, tableau XXI), où cette condition avait été remplie, on ne constatait aucune diminution d'activité, ce qui avait fait rejeter cette explication. Ce n'est que par la suite, lorsqu'on eût constaté

l'existence de la vitesse limite de condensation, que l'on constata que dans les expériences où l'empoisonnement n'avait pas suivi l'emploi aux basses pressions, on se trouvait justement en présence d'échantillons (Notamment le nickel n° 6 oxydé, puis réduit) où la vitesse limite de condensation était atteinte depuis fort longtemps : il y avait encore ici sans doute diminution de l'activité, mais celle-ci, bien que réduite, était encore supérieure à la limite de condensation.

Il est probable qu'à 300°, on se trouve toujours, à un certain moment, par exemple pendant la période où l'on fait le vide dans l'appareil avant de commencer l'expérience suivante, dans les conditions de pressions de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau qui permettent la très légère oxydation suffisante pour qu'en opérant ensuite à 200° on ne retrouve plus l'activité initiale due au nickel métallique et disparaissant peu à peu avec son oxydation.

Cette très légère oxydation préexistante disparaît assez rapidement à 300° et pourrait d'ailleurs expliquer l'allure de la courbe des pressions en fonction du temps qui, au début, tourne sa concavité vers le haut : ce n'est que dans des cas particulièrement favorables à une oxydation plus prononcée que l'on rencontre parfois à 300° des brusques diminutions d'activité suivies d'un retour progressif à l'activité initiale dont il a été parlé plus haut.

On voit la complexité de cette étude : un certain nombre de facteurs ont pu être mis en évidence, mais, par contre, certains phénomènes sont restés sans expli-

cation : par exemple, les échantillons ayant servi, comme on va le voir à des essais d'oxydation et de réduction, employés ensuite avec du gaz tonnant, ont donné ensuite des résultats très différents d'une expérience à l'autre, correspondant tantôt à des accroissements, tantôt à des diminutions d'activité dans des cas apparemment semblables : certains facteurs restent donc inconnus.

Ainsi donc, la plupart des phénomènes observés s'expliquent simplement en admettant que, à 200°, l'oxyde de nickel, NiO vraisemblablement, est le corps stable tandis qu'à 300°, c'est tantôt le métal, tantôt l'oxyde, suivant les conditions de pression de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'eau, le métal étant généralement stable dans les conditions où j'opérais, l'oxyde ne se produisant qu'en fin d'expérience.

On peut aussi bien expliquer ce qui précède par l'hypothèse que les corps stables sont, à 200°, l'oxyde NiO comme précédemment et, à 300°, au lieu du nickel métallique, un sous-oxyde, Ni_2O par exemple, et NiO en fin d'expérience : l'aspect métallique que conservent les fils, en tout cas, ne pouvant servir de critérium, étant donnée, comme on l'a vu, la très faible épaisseur de la couche d'oxyde formé.

Certains faits semblent plaider en faveur de cette hypothèse, évidemment un peu aventurée : l'activité que présente au début un échantillon de nickel, non encore oxydé, à 200°, semble plus considérable, eu égard à la température de réaction, que celle que possède ce même échantillon, à 300°, dans les conditions

habituelles où le composé le moins oxygéné est stable : le catalyseur ne serait donc peut-être pas le même dans les deux cas ; de même les pesées faites sur l'échantillon n° 6 oxydé, puis réduit, ainsi que la mesure, il est vrai assez peu précise, des quantités d'hydrogène employées, montrent que la réduction n'a pas été complète, ce qui n'implique pas forcément l'existence d'un oxyde intermédiaire ; c'est peut-être aussi dans des considérations de cet ordre qu'il faudrait chercher l'explication des activités anormales observées après oxydation ou réduction des échantillons.

Il y a donc là quelques présomptions en faveur de cette hypothèse, bien que, en réalité, on n'en puisse apporter aucune preuve indiscutable.

OXYDATION ET RÉDUCTION DU NICKEL. MÉCANISME DE LA RÉACTION. — C'est avec le nickel que j'ai employé pour la première fois le dispositif permettant l'emploi séparé de l'oxygène et de l'hydrogène, dans le but principalement de réduire sur place l'échantillon n° 6 ; quelques expériences d'oxydation et de réduction à 200° et 300° furent faites ensuite sur cet échantillon ainsi que sur le nickel n° 7.

Comme le nickel, à cause de son aspect toujours métallique, semblait à ce moment-là être le composé stable dans tous les cas, une réduction préalable n'a pas toujours précédé les mesures d'oxydation, ce qui est fâcheux, le nickel se trouvant toujours très légèrement oxydé, tout au moins en fin d'expérience, après emploi du gaz tonnant.

Dans ces conditions, avec le nickel n° 6, après réduction qui donnait (Exp. 131 à 200°) avec le gaz tonnant une vitesse de dépression $\frac{dp}{dt} = 2$ mm. 4 par minute, une expérience faite aussi à 200° (Exp. 131 bis) mais avec de l'oxygène pur ne donna aucune variation de pression appréciable en 40 minutes.

Au contraire, toujours à 200°, après une réduction prolongée (Exp. 134) où la dépression totale de l'hydrogène fut de 47 mm. en 4 h. 30, dont seulement 3 mm. pendant les deux dernières heures ; une nouvelle expérience n° 135 fut faite sur l'oxygène pur : cette fois on constata une diminution de pression de 15 mm. en 15 h. 32, dont 3 mm. pendant les quinze premières minutes, ce qui donne à $\frac{dp}{dt}$ une valeur moyenne de 0 mm. 2 ; la vitesse d'oxydation est donc très faible ; à cette valeur, 0,2 par minute, correspondrait pour le gaz tonnant une vitesse de dépression de 0 mm. 6 ; or, dans l'expérience n° 137, faite après réduction, cette valeur a été trouvée égale à 3 mm. par minute, c'est-à-dire environ 5 fois supérieure.

On a fait également sur le nickel n° 7 quelques expériences avec l'oxygène pur à diverses températures, dans le but principalement d'oxyder le métal, on y trouvera quelques indications intéressantes.

Le nickel n° 7 (Exp. 182) avait été maintenu deux heures dans l'hydrogène pur, puis (Exp. 183 et 183 bis) avait servi à combiner du gaz tonnant à 200°. Un essai (Exp. 184) à 200° également sur l'oxygène pur n'avait donné aucune variation de pression en une heure. On

fit le vide, puis à 300° cette fois (Exp. 185), on introduisit l'oxygène : on constata une dépression atteignant 13 mm. 5 en 7 h. 40 dont 2 mm. pendant les 22 premières minutes. On fit encore le vide, puis à 340° (Exp. 186) on introduisit encore de l'oxygène : nouvelle dépression de 6 mm. en 7 h. 11.

On voit l'extrême lenteur de l'oxydation ; on remarquera également que la somme des pressions d'oxygène combiné, tant à 300° qu'à 340° correspond à une fixation de 0 cc. 34, soit 0 mgr. 5 de O² ou encore 2 mgr. 3 de NiO en 15 heures, supposée uniformément répartie à la surface des fils, cela correspond à une couche d'oxyde ayant environ 0 mm. 0006 d'épaisseur....., ce qui explique que le nickel ne paraisse pas oxydé.

Comme nous l'avons vu, avec la méthode actuelle, l'étude de la réduction est délicate, celle-ci se faisant sans variation de volume : ce n'est que la condensation de l'eau formée qui peut donner quelque indication ; en outre, dans le cas du nickel, les quantités d'oxygène fixées dans les expériences directes d'oxydation sont beaucoup trop faibles pour que la réduction puisse donner des renseignements utiles ; seule la réduction du nickel n° 6 (Exp. 115 et suivantes), où l'oxydation avait été faite au préalable à 1000°, peut être prise en considération, la quantité d'oxygène fixé était de 32 mgr. ce qui, étant donné le volume de l'appareil et la température de ses différentes parties, correspondait pour la réduction complète à une diminution de pression de 2510 mm. de Hg ; dans ces conditions, il y avait possibilité qu'un régime stable s'établît entre l'eau qui se formait et celle qui se condensait.

Voici dans le tableau XXIV les résultats obtenus :

TABLEAU XXIV.

*Nickel n° 6 oxydé. Réduction par l'hydrogène pur
à 300°.*

Expérience n° 115.

t	p	$\frac{dp}{dt}$
—	mm.	—
0	683,5	»
5 m.	675,5	1,6
11	655	3,4
18	630,5	3,6
24	607	3,9
30	584,5	3,75
40	548	3,65
47	522,5	3,65
53	501	3,6
60	474,5	3,8
70	441	3,35
78	414,5	3,3
86	388	3,3
90	372	4,0

Il a été rajouté de l'hydrogène sans faire le vide.

Expérience n° 116.

0	758	»
6 min.	744,5	2,2
15 min.	710,5	3,8
23	683,5	3,4
30	658	3,65
41	624	3,1
54	584,5	3,0
66	551	2,8

t	p	$\frac{dp}{dt}$
—	—	—
	mm.	
85	499	2,7
105	454,5	2,2
120	415,5	2,6
139	385	1,6
158	348,5	1,9
183	312	1,8

La réduction a été poursuivie dans l'expérience 117, dépression totale 468 mm, et dans l'expérience 118 dépression 227 mm. 5, la vitesse de dépression diminuant progressivement sans discontinuité bien marquée.

On voit qu'au début de la réduction la vitesse reste assez longtemps sensiblement constante, 3 mm. 65 en moyenne entre 5 et 60 minutes; cette valeur est notablement inférieure aux deux tiers des vitesses constatées (9 mm. 3 avant et 16 mm. après réduction) à 300° sur ce même nickel avec le gaz tonnant, bien que, dans le cas de la réduction, la présence d'hydrogène pur favorise, comme on l'a vu dans le cas du cuivre, la condensation de l'eau formée.

Ainsi donc, dans le cas de la réduction comme dans celui de l'oxydation, les vitesses de dépression trouvées sont sensiblement inférieures à celles qui seront nécessaires pour pouvoir expliquer uniquement par des oxydations et réductions successives les vitesses de dépression constatées avec le gaz tonnant; dans ces conditions, on peut penser que la combinaison du gaz tonnant en présence du nickel ou de ses oxydes est

due, vraisemblablement, dans une assez grande proportion, à une catalyse d'ordre physique.

CONCLUSIONS SUR LES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DU NICKEL

1° A 200°, le corps stable en présence du gaz tonnant est l'oxyde, NiO vraisemblablement ;

2° A 300°, dans les conditions normales de pression, la forme stable est un composé moins oxygéné, nickel métallique ou, peut être, sous oxyde (Ni_2O ?) ;

3° Le composé stable de nickel provoque, aux températures étudiées, la combinaison du gaz tonnant sans variation dans la composition du gaz ;

4° La combinaison a pu être constatée dès 200° avec la méthode employée ;

5° La vitesse d'oxydation du nickel est très faible, tant à 200° qu'à 340° ; la couche d'oxyde formée avec de l'oxygène pur après 15 heures à 300° et 340° n'est que de l'ordre du millième de millimètre ;

6° La vitesse de réduction, toujours délicate à apprécier par cette méthode, est également faible ;

7° Dans le cas des composés du nickel, ce qu'on a pu mesurer des vitesses d'oxydation et de réduction ne permet pas d'expliquer uniquement par action chimique les vitesses de dépression constatées avec le gaz tonnant ; la combinaison doit être due pour une part assez importante à une catalyse d'ordre physique.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE DIVERS CATALYSEURS SESQUIOXYDE DE FER ET FER. — KAOLIN. GRAPHITE ET DIAMANT

ÉTUDE DU SESQUIOXYDE DE FER ET DU FER COMME CATALYSEURS. — Au début de l'emploi de cette méthode, quelques essais ont été faits par Fe^2O^3 : celui-ci avait été préparé par précipitation à l'ébullition du chlorure ferrique par l'ammoniaque, le précipité lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que, ne donnant plus de réaction des chlorures il manifestât une tendance à ne plus se déposer : on lui ajouta alors de l'azotate d'ammoniaque et on continua les lavages jusqu'au voisinage du retour à l'état colloïdal. Il fut alors filtré, séché, puis porté à 400° tant pour le déshydrater que pour éliminer les traces d'azotate d'ammoniaque entraînées.

8 expériences ont été faites à 200° et à la température ordinaire sur un premier échantillon de Fe^2O^3 pesant 1 gr. 868.

Voici les résultats obtenus dans l'expérience n° 8 avec le gaz tonnant à 200° .

TABLEAU XXV

t	p	$\frac{dp}{dt}$
0	648,5	»
30 s.	626	»
1 m.	604	44,5
2 m.	561,5	42,5
3 m.	522	39,5
5 m. 30 s.	435	34,8
6 m.	417,5	35
9 m.	329,5	29,3
11 m. 30 s.	258,5	28,4
15 m.	162,5	27,4
18 m.	100,5	20,6
20 m.	77,5	11,5
24 m.	51	6,6
29 m.	37,5	2,7
40 m.	33,5	0,4

Les autres expériences à 200° ont donné des résultats du même ordre.

On voit qu'en présence de Fe^3O^3 il y a combinaison du gaz tonnant dès 200°, cette combinaison est pratiquement totale, elle est, de plus, rapide, plus rapide même autant qu'on en peut juger, qu'avec le cuivre ou le nickel à la même température.

Il convient toutefois de remarquer que les vitesses de dépression obtenues, dépassant 40 mm. par minute, n'étaient possibles que parce que la partie à température variable où se faisait la condensation de la vapeur d'eau avait dans le premier appareil employé une section assez large : celle-ci présentant certains inconvénients, avait été diminuée dans les appareils sui-

vants : il n'est tout de même pas douteux que, même en tenant compte de ces différences opératoires, la quantité de gaz tonnant combiné soit beaucoup plus grande avec l'échantillon n° 1 de Fe^2O^3 qu'avec tous ceux de nickel et de cuivre employés à la même température.

Toutefois, comme nous n'avons aucun renseignement sur l'ordre de grandeur, même approximatif, de la surface de l'oxyde employé, comme, dans le cas de catalyse hétérogène, ici gaz et solide, l'activité est fonction de la surface de contact, on ne peut savoir si cette activité, évidemment considérable, tient à la nature même ou à l'état de division du catalyseur.

Il faut signaler qu'une fois, dans des conditions mal définies d'ailleurs car elles n'ont pu être reproduites, on a constaté que Fe^2O^3 n° 1, qui la veille avait normalement catalysé du gaz tonnant à 200° , provoquait, dès la température ordinaire, la combinaison du gaz tonnant : celle-ci était extrêmement rapide sinon instantanée : la variation de pression a atteint 470 mm. de Hg en moins de 30 secondes. Deux autres expériences faites immédiatement après, ont montré que l'échantillon possédait encore à froid de l'activité mais celle-ci décroissait rapidement. A 200° , l'activité a été ensuite trouvée normale et une expérience à température ordinaire n'a plus donné lieu à aucune combinaison appréciable.

Dans un appareil spécial, on a alors étudié l'action du gaz tonnant à la température ordinaire, à 20° sur l'échantillon de Fe^2O^3 n° 2 pesant 0 gr. 602 : celui-ci

avait tout d'abord été maintenu dans l'appareil à 175° dans le vide en présence de P^2O^5 : après refroidissement, on introduisit le gaz tonnant.

Voici, dans le tableau XXVI les résultats obtenus.

TABLEAU XXVI

Fe^2O^3 n° 2 (0 gr. 602).

Expérience n° 27 à la température ambiante.

t	p	$\frac{dp}{dt}$
0	727	—
15 m.	725	0,133
30 m.	724	0,066
1 h. 1	722,5	0,05
2 h. 36	719	0,037
3 h. 28	718	0,019
4 h. 18	717	0,019
42 h.	696,5	0,009
44 h. 47	698	0
52 h. 30	697	0
66 h.	696,5	0

On voit qu'il y a dépression au début, après 42 heures elle atteint 30 mm. et 24 heures de plus ne modifient plus la pression : dans ces conditions, la dépression n'est pas due à la combinaison du gaz tonnant : elle est très évidemment due, pour une part, à la condensation par Fe^2O^3 de la vapeur d'eau dont était saturé le gaz tonnant, ce qui à 20° correspond à environ 17 mm. de variation de pression ; les 13 autres millimètres résultent sans doute d'une adsorption du gaz tonnant par Fe^2O^3 ; une fois l'oxyde saturé, la dépression cesse.

Contrairement au sesquioxyde de fer, le fer métallique (fils de fer doux pesant 1 gr. 890) ne provoque dans le gaz tonnant que de très faibles dénivellations ; quatre expériences ont été faites successivement à 200°, 250°, 300° et 330° ; les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ sont très faibles mais croissent selon une progression rapide comme il est naturel, avec l'augmentation de la température de réaction : elles étaient de 0 mm. 03 ; 0 mm. 08 ; 0 mm. 23 et 0 mm. 9 par minute ; les fils, précédemment polis, présentaient après l'expérience, une coloration noire brillante d'oxyde, FeO sans doute ; il y a eu très sûrement oxydation et, vraisemblablement, rien qu'oxydation. Le fer n'est donc pas un bon catalyseur du gaz tonnant, son sesquioxyde, par contre, en est un excellent ; dans ces conditions son activité semblerait due presque exclusivement à sa structure physique.

ETUDE DU KAOLIN COMME CATALYSEUR. — Le kaolin ayant été étudié spécialement par la méthode du courant gazeux, quelques essais ont été également faits avec cette nouvelle méthode à titre de comparaison.

Les expériences, au nombre de dix ont porté sur le kaolin n° 1 formé de 6 baguettes pesant ensemble 2 gr. 996 et sur les échantillons n°s 2 et 3 formés tous deux de baguettes concassées et pesant respectivement 7 gr. 788 et 7 gr. 609. Le kaolin avait été simplement séché à l'étuve à 120°.

On a constaté, comme précédemment, que le gaz tonnant disparaît graduellement en présence de kaolin

dès 200°, la dépression est régulière et les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ moyennes obtenues avec le kaolin n° 1 à 200°, 250° et 300° ont été trouvées de 0 mm. 11; 0 mm. 25 et 1 mm. 8 par minute.

Le kaolin n° 3 montra toutefois une activité plus grande que celle qu'on pouvait attendre : elle diminua d'ailleurs par la suite : l'analyse des gaz recueillis après cessation de l'expérience y montra la présence de CO² ; celui-ci provenant sans doute d'une impureté, matière organique vraisemblablement, que contenait accidentellement l'échantillon et qui disparut par combustion. La formation de CO² à partir de O² se faisant sans changement de volume, le charbon par sa seule présence, provoquait l'accélération de la combinaison, ce qui m'amena à faire quelques essais sur le carbone dont j'ai employé les deux variétés les moins oxydables : le graphite et le diamant,

ÉTUDE DU GRAPHITE ET DU DIAMANT COMME CATALYSEURS. —

Huit expériences ont été effectuées sur du graphite artificiel (Acheson) préalablement lavé à l'acide fluorhydrique pour en éliminer les impuretés siliceuses : l'échantillon employé pesait 2 gr. 800.

On a constaté des variations de pression importantes : par exemple, pendant l'expérience n° 279°, à 300°, la pression du gaz tonnant a passé de 715 mm. de mercure à 116 mm. en 1 heure 12, la variation de pression étant sensiblement proportionnelle au temps.

Voici dans le tableau XXVII les valeurs moyennes de

$\frac{dp}{dt}$ à diverses températures pour les expériences successives.

TABLEAU XXVII

Graphite Acheson 2 gr. 800. Expériences à différentes températures

N° de l'expérience	Température	$\frac{dp}{dt}$ moyen
—	—	—
Exp. 278	300	variable
— 279	300	1,4
— 280	300	1,0
— 281	250	1,0
— 282	250	1,3
— 283	300	1,55
— 284	300	1,6
— 285	200	0,65

Il faut signaler que la première expérience se différenciail nettement des suivantes, tant au point de vue de l'allure de la courbe des pressions en fonction du temps, celle-ci présentant une concavité prononcée vers le bas, que par la valeur même de $\frac{dp}{dt}$ celle-ci ne dépassant à aucun moment 0,4; le gaz recueilli après cette expérience, soumis à une combustion endiométrique, laissa d'ailleurs un résidu important correspondant à 20 0/0 du volume du gaz tonnant mis en expérience, soit 0,7 0/0 de CO^2 et 150/0 d'un gaz combustible après addition d'oxygène (Hydrogène, hydrocarbure ou CO ?) la présence d'un tel résidu non directement combinable explique l'allure de la courbe dans la première expérience; par contre, dès la seconde

(exp. 279) le volume du résidu après combustion eudiométrique n'était plus que 2,6 0/0 du volume initial dont 0,7 0/0 de CO^2 et 1,6 0/0 d'un gaz combustible (H^2 ?). On a, par la suite, constaté encore la présence de quantités de CO^2 de même ordre après les diverses expériences.

Si l'on compare entre elles les valeurs moyennes de $\frac{dp}{dt}$ en tenant compte des différentes températures de réaction, on remarquera que l'activité de l'échantillon augmente très nettement avec les expériences successives.

De ce qui précède on peut conclure que le graphite provoque la combinaison du gaz tonnant dès 200° , il y a en même temps production de petites quantités de CO^2 ; le mécanisme de la réaction n'a pas été établi.

Pour éliminer l'influence de l'état physique du graphite, deux expériences ont été faites sur un diamant taillé (poids 0 gr. 222) : la première expérience a donné, à 300° , une dépression de 3 mm. en 1 h. 17, la seconde, à 300° également, de 4 mm. en 7 h. 40 dont 1 mm. pendant les 6 dernières heures : il est douteux, dans ces conditions, que le diamant produise à 300° la combinaison catalytique du gaz tonnant.

TROISIÈME PARTIE

MÉTHODE A VOLUME CONSTANT EN TUBE SCELLÉ PAR VARIATION DE PRESSION

CHAPITRE VIII

BUT POURSUIVI. — La méthode précédente, avantageuse par sa simplicité et sa rapidité, a donné, comme on l'a vu, certains renseignements intéressants, mais ne permet pas, par contre, à cause de l'incertitude sur le régime de la condensation de l'eau formée, de suivre la marche même de la réaction.

Pour que cela devienne possible, il faut éviter la condensation de l'eau formée, par exemple en maintenant tout l'appareil à la température de réaction, ce qui n'était pas possible avec un manomètre à mercure : or il existe un dispositif déjà employé par Bodenstein et Katayama (1) et qui consiste en un manomètre à

1. Bodenstein et Katayama. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. LXIX, p. 26 (1909).

déformation élastique, sur le principe du manomètre métallique de Bourdon, faisant partie de la chambre à réaction, le tout étant maintenu à température fixe : dans ces conditions, il n'y a plus condensation d'eau : d'après la pression, on peut calculer la composition du mélange gazeux et suivre ainsi la marche de la réaction d'une façon continue : les auteurs précédents employaient un appareil tout en silice fondue qui leur a servi à étudier l'équilibre $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$.

Dans cette troisième partie, cette méthode ingénieuse, qui nécessite toutefois un appareillage fort délicat a été utilisée pour étudier en fonction du temps la combinaison du gaz tonnant en présence d'un catalyseur particulier : l'oxyde de cuivre a été choisi comme présentant le cas le plus simple.

DISPOSITIF SCHÉMATIQUE. — Le catalyseur est placé dans un tube de verre auquel est soudé le manomètre, en verre également, formé d'une spirale de faible épaisseur dont la déformation peut être suivie à distance : une comparaison préalable avec un manomètre à mercure a établi la correspondance entre la déformation et la pression aux diverses températures. Le gaz tonnant est introduit à froid dans le tube à réaction et son manomètre par un tube capillaire : on mesure la pression et la température du gaz, puis on scelle le tube (voir plus loin) : on le porte alors, au moyen d'un thermostat, brusquement à la température fixe choisie. On peut, connaissant cette température, calculer la pression que devrait atteindre le gaz tonnant s'il n'y

avait aucune réaction : la combinaison sera totale lorsque la pression aura été réduite aux deux tiers de cette pression maximum. On note de l'extérieur du thermostat la déformation de la spirale, ce qui permet de connaître à chaque instant la pression et, par suite, la composition du mélange gazeux.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Tout l'appareil était fait comme précédemment en verre de Thuringe soudé, la silice fondue employée par Bodenstein étant fort coûteuse et difficile à travailler soi-même. L'appareil est représenté sur la figure 12. Le catalyseur, placé dans une petite nacelle de verre se trouvait à l'intérieur de la chambre à réaction A, tube cylindrique qui était soudé horizontalement au bout d'un tube de verre rigide B de plus petit diamètre et ne communiquant pas avec lui. Ce tube était solidement fixé à l'autre extrémité et formait le support de tout l'appareil.

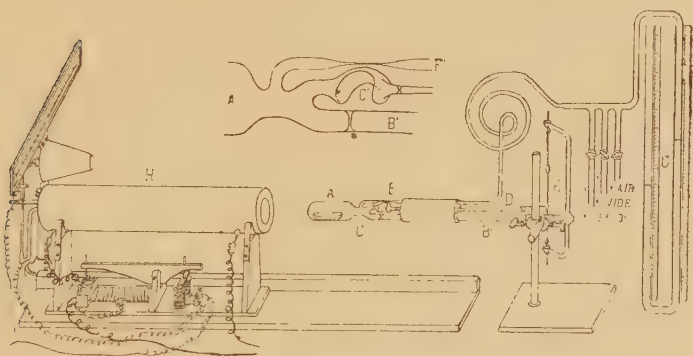


Figure 12. — Appareil à volume constant par variation de pression. Manomètre en verre à déformation élastique.

teuse et difficile à travailler soi-même. L'appareil est représenté sur la figure 12. Le catalyseur, placé dans une petite nacelle de verre se trouvait à l'intérieur de la chambre à réaction A, tube cylindrique qui était soudé horizontalement au bout d'un tube de verre rigide B de plus petit diamètre et ne communiquant pas avec lui. Ce tube était solidement fixé à l'autre extrémité et formait le support de tout l'appareil.

Le manomètre (C et C'), en verre de Thuringe, avait sensiblement la forme d'un demi tore dont la section aurait été un croissant aux pointes arrondies. On l'obtenait en soufflant au milieu d'un tube de verre de petit calibre une sphère à parois très minces : on ramollissait ensuite à la flamme la plus grande partie de la sphère, à l'exception d'un fuseau correspondant à son cinquième environ et l'on aspirait brusquement. On peut comparer aussi le manomètre ainsi obtenu à l'écorce d'une tranche de melon. Les extrémités du tube de verre dont on était parti se rapprochaient ou s'écartaient selon que l'on produisait une dépression ou une pression à l'intérieur ; la sensibilité qui dépendait du diamètre de la sphère, de la largeur du fuseau et surtout de l'épaisseur du verre pouvait être très grande : certains de ces manomètres présentaient des déformations visibles à l'œil nu, simplement en soufflant dedans avec la bouche : en en fabriquant un certain nombre, on en a obtenu de la sensibilité convenable.

Nous dirons que le manomètre employé provenait d'une sphère d'environ 15 mm de diamètre, les dimensions de la section du tore étant 10 mm. et 2 mm. 5 environ : quant à l'épaisseur du verre dans ces manomètres, l'ordre de grandeur en était du dixième au vingtième de millimètre.

Le manomètre était sondé à la chambre à réaction A et portait à son autre extrémité, mais sans communiquer avec elle, une aiguille D formée d'un tube de verre à parois très minces, mais d'un diamètre suffisant pour en assurer la rigidité. Tant qu'il n'y avait

pas de différence de pression entre l'atmosphère et le manomètre, l'aiguille restait parallèle au tube de support, mais si une dépression venait à se produire dans l'appareil, l'aiguille, suivant la déformation du manomètre, se déplaçait dans un plan horizontal, l'extrémité de l'aiguille se rapprochant du tube de support : ce déplacement, dont l'amplitude pouvait dépasser un centimètre, commandait par un levier la rotation d'un miroir sphérique porté par une monture E à fil de torsion vertical qui était fixée à l'extrémité du tube de support. Une lampe électrique à filament rectiligne, dont le miroir projetait l'image sur une échelle graduée, complétait l'installation ; la déformation du manomètre et, par suite, la variation de pression se traduisait finalement par un déplacement du spot.

A la chambre de réaction était soudé également un tube de petit diamètre F, disposé encore parallèlement au tube de support et à l'aiguille du manomètre : il présentait, au voisinage de la chambre à réaction, un étranglement capillaire de très faible diamètre. Ce tube, qui comportait une spirale destinée à donner un peu d'élasticité au système, faisait communiquer la chambre à réaction avec le manomètre à mercure G, destiné à étalonner le manomètre à déformation et aussi, au moyen de divers robinets, avec une trompe à vide à mercure, avec le générateur à gaz tonnant ou encore avec l'air atmosphérique.

Comme précédemment, le thermostat était constitué par un four électrique à résistance H, disposé horizontalement cette fois, sur un bâti mobile en bois et fer : il

renfermait un thermomètre à mercure et, à l'une de ses extrémités un régulateur à mercure I fonctionnant comme les précédents, sa forme seule ayant été appropriée à sa position horizontale.

Le thermostat était disposé dans l'axe de la chambre à réaction : grâce à la disposition de celle-ci et de ses annexes, en faisant coulisser le support mobile du thermostat le long de glissières convenablement disposées, on pouvait amener en quelques secondes, et sans risque, le thermostat à englober tout l'appareil le portant aussi rapidement que possible à la température choisie.

Le tube de support soutenait également un cylindre J en papier d'amiante garni de fibre d'amiante, une ouverture ménageant le libre jeu de l'aiguille du manomètre : en réduisant la circulation de l'air à l'intérieur du four, on obtenait ainsi une meilleure égalité dans la température.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — Le thermostat, renfermant à son intérieur la chambre à réaction, étant à la température choisie, on faisait le vide dans l'appareil à la trompe à mercure en présence d'anhydride phosphorique pour éliminer l'eau formée dans l'expérience précédente : on laissait ensuite rentrer de l'air sec par fractions successives, en comparant chaque fois la position du spot avec la pression du manomètre à mercure comme vérification de la graduation du manomètre de verre. On écartait ensuite le thermostat, et on laissait l'appareil revenir à la température ambiante. On fai-

sait ensuite le vide, toujours par fractions successives, en contrôlant la graduation à froid.

On introduisait alors le gaz tonnant, préalablement desséché, dans l'appareil jusqu'à une pression calculée de façon que, après élévation à la température choisie, la pression soit voisine de la pression atmosphérique : on notait la position du spot, la pression du manomètre à mercure, la température de la salle et la pression atmosphérique. On isolait alors la chambre à réaction et son manomètre élastique du reste de l'appareil, tout simplement en fondant au chalumeau la partie capillaire du tube de communication : on vérifiait que ni la position du manomètre à mercure ni celle du spot n'avait varié.

L'opération, à première vue bien imprudente, qui consiste à fondre un tube de verre rempli de gaz tonnant s'effectue sans difficulté, n'amenant aucune combinaison appréciable du gaz tonnant, à condition d'opérer sur un tube capillaire suffisamment étroit : des essais préliminaires avaient été faits avec un tube du verre de Thuringe employé (verre fusible) de faible calibre rempli de gaz tonnant et présentant à des intervalles rapprochés des parties capillaires dont la section croissait de l'une à l'autre et relié avec un manomètre : en fondant, avec prudence, successivement les divers étranglements on avait pu se rendre compte des calibres qu'il ne fallait pas atteindre : je n'ai, par la suite, jamais eu d'ennui de ce côté.

Le thermostat était alors porté à une température supérieure à celle d'équilibre en interrompant momen-

tanément la régulation de température : cette augmentation de température, déterminée expérimentalement, avait pour but de compenser le refroidissement provoqué par l'introduction dans le four du système froid : lorsque cette température était atteinte, on rétablissait la régulation, on notait l'heure et, faisant coulisser rapidement le thermostat, on l'amenait à englober la chambre à réaction et son manomètre : on notait ensuite toutes les minutes la température et la position du spot sur l'échelle divisée.

On constatait tout d'abord un déplacement très rapide du spot correspondant à l'augmentation de pression due à la brusque élévation de température, puis le spot ne tardait pas à varier en sens contraire par suite de la diminution de pression résultant de la formation de l'eau : cette variation devenait de plus en plus lente, et finalement, le spot restait stationnaire : l'expérience était terminée.

On faisait alors coulisser le thermostat et on laissait le système revenir à la température ambiante : on notait celle-ci, la position du spot faisait connaître la pression existant dans l'appareil après condensation de l'eau formée : on en déduisait la pression du gaz tonnant non combiné.

On coupait alors l'extrémité scellée de la chambre à réaction pour y ramener la pression atmosphérique, on notait encore la position du spot comme contrôle du point de départ sur l'échelle graduée, puis on ressoudait le tube de communication sur la chambre à réaction, on en refaisait soigneusement l'étranglement capillaire

et l'appareil était prêt pour un nouveau cycle d'opérations.

CALCULS. — Le gaz tonnant ayant été scellé dans l'appareil à la pression P_0 à la température absolue T_0 ambiante, sa pression P_1 à la température absolue T_1 du thermostat serait donnée, s'il n'y avait pas de réaction, par la formule :

$$P_1 = \frac{T_1 P_0}{T_0}.$$

La transformation du gaz tonnant en vapeur d'eau est, comme on sait, accompagnée d'une contraction d'un tiers : deux molécules d'hydrogène et une d'oxygène, soit trois volumes se combinent en donnant seulement deux molécules d'eau : dans ces conditions à une diminution dP de la pression totale du mélange correspond d'une part une diminution de la pression partielle du gaz tonnant égale à $3dP$ et une augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau égale à $2dP$.

Si donc P' est la pression, comprise entre P_1 et $\frac{2}{3} P_1$, constatée à un instant donné, la pression partielle de la vapeur d'eau sera $p' = 2(P_1 - P')$ et celle du gaz tonnant restant sera $p'' = P_1 - 3(P_1 - P')$; de même, les concentrations en vapeur d'eau c' et en gaz tonnant c'' seront respectivement.

$$c' = \frac{2(P_1 - P')}{p'} \quad \text{et} \quad c'' = \frac{P_1 - 3(P_1 - P')}{p'}.$$

Soit P'' la pression pratiquement fixe atteinte en fin

d'expérience : la différence $\frac{2}{3}P_1 - P''$ donne la pression partielle du gaz qui n'a pas été transformé en vapeur d'eau.

Soit maintenant P''' la pression constatée après retour du système à la température ambiante T_0 : la différence $P''' - F$, où F est la tension maxima de la vapeur d'eau à T_0 , nous donne également la pression partielle du gaz non transformé en eau, il doit y avoir égalité, correction faite pour la différence de température entre ces deux valeurs : on doit donc avoir

$$\frac{2}{3}P_1 - P'' = \frac{T_1}{T_0}(P''' - F).$$

L'écart constaté entre ces deux valeurs provient tant du calcul de P_1 que de la détermination indirecte de P'' et P''' et peut fournir un contrôle du degré d'exactitude de la méthode.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES. GRADUATION DU MANOMÈTRE EN VERRE. — Dans cette méthode, la pression est en définitive calculée d'après la position d'un spot sur une échelle divisée : la sensibilité et aussi l'exactitude de la méthode dépendent de nombreux facteurs, tels que les propriétés élastiques du verre employé, les dimensions de la spirale manométrique, la longueur et la flexibilité de l'aiguille transmettrice, la longueur du bras de levier commandant la rotation du miroir, la valeur du couple de torsion de la suspension, la distance du miroir à l'échelle divisée : on voit la multiplicité des facteurs : ils n'ont pu être étudiés isolément

d'une façon systématique ; après avoir amené, par divers réglages, le système à une sensibilité convenable, on a étudié expérimentalement la correspondance entre les pressions du manomètre à mercure et les indications du spot à diverses températures, ainsi que la fidélité de ces indications.

Une quarantaine d'expériences, avec divers réglages et à diverses températures, ont été faites en comparant directement les indications du spot à celles d'un manomètre à mercure à air libre, elles ont montré que, malgré la multiplicité des facteurs, la relation résultante qui lie la pression au spot peut être mise sous une forme simple : la différence de pression p entre la pression P' à l'intérieur de l'appareil et la pression atmosphérique A est donnée à chaque instant, en centimètres de mercure, par la formule

$$p = as + bs^2$$

où a et b sont des constantes déterminées expérimentalement, dépendant et du réglage et de la température, et où s est le déplacement du spot, mesuré en centimètres sur l'échelle graduée, entre sa position actuelle et sa position initiale lorsque l'appareil est à la pression atmosphérique.

Dans la première série d'expériences de catalyse sur CuO , les expériences de réglage ont donné :

à la température ordinaire	$p = 2,23 s$
à 250°	$p = 1,905 s + 0,0019 s^2$
à 300°	$p = 1,710 s + 0,0033 s^2$

En effet, avec le réglage employé, on pouvait admettre que le déplacement du spot était, à la température ordinaire, proportionnel à la différence de pression : b s'annulait dans ce cas.

Dans la seconde série d'expériences sur CuO où, par suite du transport de l'appareil du Laboratoire de Chimie Générale à celui de l'Institut de Chimie Appliquée, le réglage avait été complètement modifié, les valeurs de la pression étaient données par les formules :

$$\text{A la température ordinaire.} \quad p = 2,12 \, s + 0,0031 \, s^2$$

$$\text{A } 250^\circ \quad p = 1,891 \, s + 0,0013 \, s^2$$

$$\text{A } 300^\circ \quad p = 1,761 \, s + 0,0019 \, s^2$$

Voici, comme exemple, pour la première série de mesures sur CuO, les pressions, exprimées en millimètres de mercure, calculées par ces formules d'après la position du spot et les pressions directement observées sur le manomètre à mercure : leur rapprochement montre le degré d'exactitude de cette représentation mathématique.

TABLEAU XXVIII

*Manomètre de verre à déformation élastique.
Comparaison entre les pressions calculées et observées*

Température ordinaire

		mm.			
Exp. 26	{ Pression calculée .	0	244	501,5	765
	{ Pression observée. .	0	243,5	500,5	765,5
Exp. 29	{ Pression calculée .	0	208,5	397	616,5
	{ Pression observée. .	0	208	398,5	617,5

		mm.					
Exp. 31	{ Pression calculée .	0	93,5	255,5	467	625,5	755
	{ Pression observée.	0	92,5	254	465,5	624,5	754,5
Exp. 34	{ Pression calculée .	0	111,5	274,5	422,5	590	736 (1)
	{ Pression observée.	0	110	272,5	420	591	754
Exp. 35	{ Pression calculée .	0	125	275,5	429,5	593	749
	{ Pression observée.	0	123,5	272	428	593,5	748,5

Vérification à 250°

Exp. 32	{ Pression calculée .	0	71	179	357	559,5	754
	{ Pression observée.	0	70	180,5	358	558,5	747
Exp. 36	{ Pression calculée .	0	89	262	421,5	583	750,5
	{ Pression observée.	0	90,5	264	422	581	750,5
Exp. 38	{ Pression calculée .	0	142	336,5	486,5	648,5	757
	{ Pression observée.	0	142	336	487	647	752

Vérification à 300°

Exp. 27	{ Pression calculée .	0	105	269,5	449	605	759
	{ Pression observée.	0	101,5	270,5	449,5	603,5	766

Comme on le voit, la concordance est, en général, excellente, d'autant que la précision même des lectures, tant de la position du spot que de celles des niveaux du manomètre à mercure, ne correspondait qu'à 1 mm. de pression de mercure : toutefois, il ne faudrait pas en conclure que l'on pourra, par cette méthode, connaître exactement la pression à 1 ou 2 mm. près dans tous les cas ; c'est qu'en effet, on constate que le manomètre présente un phénomène spécial, très évidemment dû à la nature de la matière employée, le

(1) Cette pression anormale provenait d'un blocage accidentel de l'aiguille : il y fut remédié et l'on fit immédiatement une nouvelle vérification (Exp. 35).

verre qui, comme l'on sait, est une solution solide hors d'équilibre.

Alors qu'en général, la position du spot reste, comme il paraît naturel, fixe lorsque la pression ne varie pas, cela cesse d'être vrai pour les fortes dépressions.

Lorsque, avec le manomètre employé, on dépassait une certaine différence de pression, comprise entre 600 et 700 mm. de mercure, on constatait un déplacement immédiat du spot correspondant à la variation de pression, mais, la pression restant pourtant constante, on remarquait que le spot se déplaçait encore lentement la déviation augmentant : la déformation n'est plus seulement fonction de l'effort subi mais encore du temps pendant lequel il reste appliqué.

Dans le cas seulement où il y avait eu au préalable déplacement du spot en fonction du temps, ce même phénomène se reproduisait en sens contraire, quand on revenait à de plus faibles pressions : on constatait un déplacement du spot en sens contraire en fonction du temps. Dans un cas comme dans l'autre, le déplacement du spot était beaucoup plus rapide au début que par la suite.

Pour montrer l'ordre de grandeur de ces phénomènes voici pour l'expérience n° 2 en fonction du temps, les positions successives du spot en millimètres de l'échelle graduée : la différence de pression constante était alors de 680 mm. de mercure.

Temps . . .	0	9 min.	49 m.	47 m.	1 h. 7	1 h. 47	15 h.
Position du							
spot . . .	378 mm.	379,5	380	384	384	384	383

Comme l'instant zéro avait été pris au moment où l'on avait cessé le fonctionnement de la trompe à vide, une partie du déplacement du spot dû à l'influence du temps se trouve masquée : c'est d'ailleurs ce que montre le déplacement du spot, en fonction du temps, après que, tout l'appareil ayant été mis en communication avec l'atmosphère, la différence de pression s'est annulée.

Temps . . .	0	2 m.	14 m.	26 m.	57 m.	1 h. 21	1 h. 49	2 h. 35
Position du								
spot . . .	57 mm.	55	53	52	50	50	49	48

La différence entre les positions extrêmes du spot atteint ici 9 mm. ce qui, avec le réglage alors employé, représenterait 16 mm. de mercure.

Il est possible de déterminer expérimentalement les corrections à apporter au déplacement du spot avec le temps : l'incertitude sur la pression en serait alors très réduite, mais ces corrections n'étaient même pas le plus souvent nécessaires ; en effet, dans les expériences sur les catalyseurs, la différence de pression ne dépassait à aucun moment 400 mm. : or, pour des différences de pression de cet ordre, avec le manomètre employé, on ne constatait aucun déplacement du spot en fonction du temps : aucune correction n'était donc nécessaire.

Par contre, l'expérience une fois terminée, lorsque, comme vérification, on amenait l'appareil à la température ordinaire, par suite de la condensation de l'eau formée, la différence de pression dépassait 700 mm. :

des corrections deviennent nécessaires ; elles consistent simplement à faire la lecture du spot, tant sous cette dépression qu'après ouverture du tube scellé sous une dépression nulle, après des temps expérimentalement déterminés pour que les deux déplacements du spot se compensent.

Nous allons passer à l'exposé des résultats obtenus par cette méthode.

CHAPITRE IX

ÉTUDE DE L'OXYDE CUIVRIQUE COMME CATALYSEUR

L'oxyde de cuivre employé, CuO , avait été obtenu par la calcination à 950° pendant deux heures, dans un four électrique, du sulfate $\text{SO}^4\text{Cu}, 5\text{H}^2\text{O}$. Toutes les expériences ont porté sur le même échantillon, pesant 1 gr. 425, disposé dans une nacelle de verre de Thuringe à l'intérieur de la chambre à réaction : le volume de celle-ci était de 13 cc. 4 à 20° . Le gaz tonnant employé laissait, après combustion eudiométrique, un résidu de 0,8 0/0 du volume initial dont les deux tiers étaient de l'hydrogène, l'autre tiers de l'azote sans doute.

Sauf pour la première expérience à 300° , le gaz tonnant employé avait été séché préalablement sur SO^4H^2 . Deux séries de mesures dans le même appareil et sur le même échantillon, mais avec deux réglages différents, ont été faites, la première au Laboratoire de Chimie Générale, la seconde à l'Institut de Chimie Appliquée.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE SUR CuO A 300° (EXP. N° 1). — Cette expérience a seulement permis de constater

qu'à 300°, avec l'échantillon de catalyseur employé, la combinaison était très rapide, trop rapide même pour pouvoir en étudier la marche : en effet, une dizaine de minutes après que le thermostat eût englobé l'appareil, le spot avait atteint sa position d'équilibre correspondant à la combinaison totale : en effet, après refroidissement de l'appareil et condensation de la vapeur d'eau formée, la pression n'y était plus que de 12 mm., inférieure même de 3 mm. à la tension maxima de la vapeur d'eau, écart admissible avec la méthode employée.

Dans ces conditions, les expériences suivantes furent faites à 250°.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE A 250° SUR CuO (EXP. N° II). — Dès que le thermostat a englobé l'appareil, on constate un rapide déplacement du spot, correspondant à l'accroissement de pression dû à l'augmentation de la température, bientôt suivi d'un déplacement en sens inverse, correspondant à la diminution de pression due à la contraction qui accompagne la réaction.

On trouvera dans la figure 13 une représentation graphique des résultats obtenus dans cette expérience, pendant les deux premières heures tout au moins : les temps, en minutes, y sont portés en abscisses, et en ordonnées les pressions correspondantes en millimètres de mercure, calculées d'après la position du spot ; une petite croix indique sur la figure la pression correspondant à chaque minute : on voit que sitôt que la rapidité de la variation de pression diminue, la courbe que l'on

obtiendrait en joignant tous ces points, représentant la pression en fonction du temps, serait singulièrement

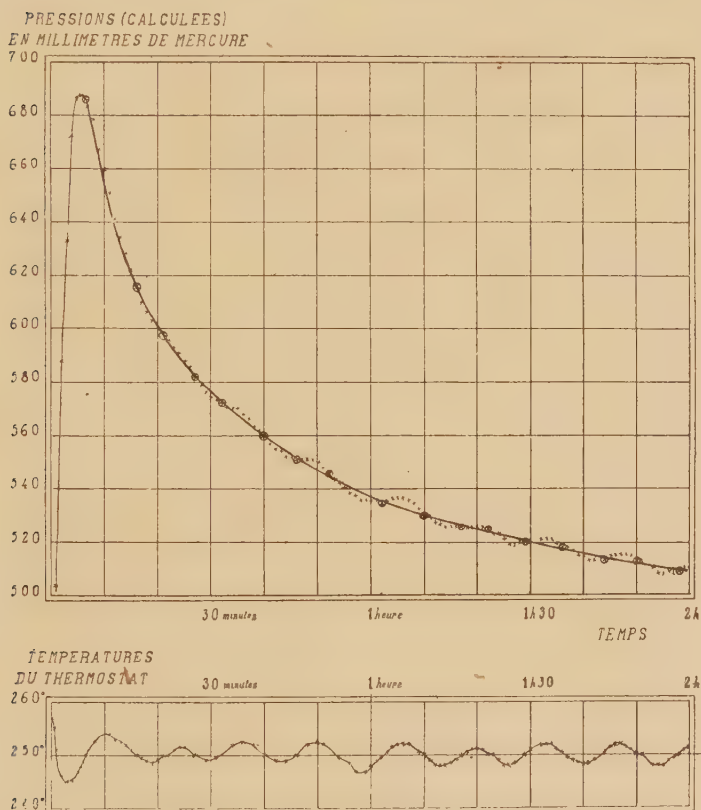


Figure 13. — Variation de la pression en fonction du temps.
Expérience II à 250°.

sinueuse. La raison en est simple : même avec un thermostat, l'égalité de la température n'est jamais parfaite et, dans le cas actuel, l'ouverture nécessaire au libre jeu de l'aiguille transmettant au miroir les défor-

mations du manomètre, favorisait une circulation d'air nuisible à une bonne régulation de la température : celle-ci oscillait d'environ deux degrés de part et d'autre de la température d'équilibre.

Sur le graphique précédent, au-dessous de l'axe des temps sont portées les températures successives du thermostat en degrés centigrades : on constate aussitôt le synchronisme des deux courbes.

Dans la figure supérieure, on a entouré d'un cercle les points figuratifs des pressions en fonction du temps, pour lesquels le thermostat passe par sa position d'équilibre : en joignant ces points, on obtient une courbe régulière autour de laquelle oscillent les pressions : c'est cette seule courbe que nous considérerons par la suite et, dans tous les tableaux, les mesures données seront uniquement celles effectuées lorsque le thermostat passe par sa position d'équilibre, 250° ou 300° selon le cas.

Voici maintenant les différentes caractéristiques de la première expérience à 250° sur CuO :

Pression atmosphérique pendant l'expérience :

$$A = 760 \text{ mm.}$$

Pression initiale du gaz tonnant sec à la température ambiante mis en expérience :

$$P_0 = 412 \text{ mm. 5.}$$

Pression de ce gaz tonnant calculée à 250° :
 $P_1 = 738 \text{ mm.}$

Pression limite finale dans le cas de la combinaison totale : 492 mm.

Voici dans le tableau XXIX les résultats obtenus.
On y trouvera :

1^{re} colonne, la valeur du temps t en heures et minutes (thermostat passant par 250°);

2^e colonne, la valeur s de la déviation en centimètres du spot à partir de sa position d'équilibre;

3^e colonne, la pression P' dans la chambre à réaction calculée en millimètres de Hg à partir de la valeur de s ;

4^e colonne, la concentration c de la vapeur d'eau calculée comme il a été dit d'après P_1 et P' ;

5^e, 6^e et 7^e colonnes, les coefficients κ_1 , κ_2 et κ_3 dont la signification sera indiquée dans la discussion des résultats.

TABLEAU XXIX

t	s	P' mm.	c	κ_1	κ_2	κ_3
0	—	—	—	—	—	—
6 m. 30 s.	3,85	686,5	0,150	0,0108	0,0272	0,0296
16	7,5	616	0,396	0,0137	0,0410	0,0544
21	8,45	597,5	0,469	0,0131	0,0420	0,0606
27	9,25	582	0,536	0,0124	0,0428	0,0675
32	9,75	572,5	0,577	0,0117	0,0426	0,0717
40	10,4	560	0,636	0,0109	0,0437	0,0818
46	10,85	551	0,679	0,0107	0,0460	0,0946
52	11,1	546	0,703	0,0101	0,0455	0,0994
1 h. 02	11,7	534,5	0,761	0,0100	0,0514	0,133
1 h. 10	11,9	530,5	0,783	0,00948	0,0515	0,144
1 h. 17	12,15	525,5	0,809	0,00933	0,0550	0,171
1 h. 22	12,2	525	0,811	0,00882	0,0524	0,165
1 h. 29	12,45	520	0,837	0,00885	0,0578	0,206
1 h. 36	12,55	518	0,849	0,00855	0,0586	0,223
1 h. 44	12,8	513	0,898	0,00953	0,0846	0,457
1 h. 50	12,8	513	0,898	0,00904	0,0810	0,432
1 h. 58	13,0	509	0,900	0,00848	0,0763	0,419
4 h. 07	13,9	491,5	> 1,0			

TABLEAU XXIX (*suite*)

t	s	P'
5 h. 06	13,95	490,5
6 h. 10	13,9	491,5
7 h. 04	13,95	490,5
7 h. 29	13,95	490,5

Le thermostat ayant été ensuite retiré brusquement, la pression, après refroidissement de l'appareil n'était plus que de 19 mm. 5 par suite de la condensation de l'eau formée : la tension maxima de la vapeur d'eau étant de 18 mm. 5 à la température de la salle, on voit que la combinaison était pratiquement totale ce qui concorde bien avec la fixité constatée du spot.

La réaction était déjà terminée après quatre heures.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE A 250° SUR CuO (EXP. N° III). —
En voici les caractéristiques :

Pression atmosphérique pendant l'expérience :
 $A = 754$ mm.

Pression initiale du gaz tonnant sec mis en expérience à la température ambiante : $P_0 = 412$ mm. 5.

Pression de ce gaz calculée à 250° : $P_1 = 735$ mm.

Pression limite correspondant à la combinaison totale : 490 mm.

Voici dans le tableau XXX les résultats obtenus : les notations sont les mêmes que dans le tableau précédent.

TABLEAU XXX

t	s	P'	c	K_1	K_2	K_3
—	—	mm.	—	—	—	—
0	—	—	—	—	—	—
17 m.	4,45	669	0,197	0,00360	0,0145	0,0162
22	5,05	657,5	0,236	0,00331	0,0140	0,0162
28	5,65	644,5	0,287	0,00524	0,0144	0,0173
32	5,95	640	0,297	0,00478	0,0132	0,0160
37	6,35	633,5	0,320	0,00453	0,0127	0,0157
43	6,75	625	0,352	0,00438	0,0126	0,0161
50	7,15	617	0,382	0,00418	0,0124	0,0162
58	7,65	607	0,422	0,00410	0,0126	0,0172
1 h. 04	8,0	600,5	0,448	0,00403	0,0127	0,0178
1 h. 11	8,3	595,5	0,471	0,00390	0,0125	0,0181
1 h. 16	8,5	590,5	0,506	0,00403	0,0135	0,0204
1 h. 24	8,9	583	0,521	0,00381	0,0130	0,0200
1 h. 29	9,05	580	0,534	0,00372	0,0129	0,0203
1 h. 35	9,3	575	0,557	0,00372	0,0132	0,0216
3 h. 36	11,7	528,5	0,781	0,00305	0,0162	0,0460
3 h. 51	11,9	524,5	0,803	0,00306	0,0176	0,0536
4 h. 27	12,25	518	0,838	0,00296	0,0194	0,0695
4 h. 37	12,35	516	0,849	0,00296	0,0203	0,0774
6 h. 27	12,9	505	0,911	0,00273	0,0265	0,162
7 h. 09	13,05	502	0,928	0,00266	0,0301	0,224
7 h. 46	13,2	499	0,946	0,00272	0,0376	0,367
8 h. 17	13,2	499	0,946	0,00255	0,0352	0,344

La pression à froid après condensation de la vapeur d'eau était de 27 mm. 5 ce qui, déduction faite de la tension maxima de la vapeur d'eau représente une pression à froid de 14 mm.; la pression correspondante à 250° est de 498 mm. 5; cette valeur de la pression a servi, comme d'ailleurs dans les expériences suivantes, à déterminer la position initiale du spot

à 250°; cette position étant sujette à variation au moment de l'élévation de température.

On remarquera que, dans cette seconde expérience à 250°, pourtant faite sur le même échantillon de catalyseur et tout à fait comparable quant à la masse de gaz tonnant mise en jeu (735 mm. contre 738 mm.), la réaction est beaucoup moins rapide que dans la précédente : tandis que la concentration 0,5 en eau était atteinte au bout de 25 minutes dans la première expérience, dans la seconde, cette concentration n'était obtenue qu'après 70 minutes.

Les expériences successives présentent donc de grandes différences, aussi la série en fut-elle continuée.

TROISIÈME EXPÉRIENCE A 250° SUR CuO (EXP. N° IV).

— Pression atmosphérique pendant l'expérience :
A = 760 mm. 5.

Pression initiale du gaz tonnant sec à la température ambiante : $P_0 = 423$ mm.

Pression de ce gaz calculée à 250° : $P_1 = 758$ mm.

Pression limite finale correspondant à la combinaison totale : 503,5.

La disposition du tableau XXXI est la même que précédemment.

La pression à froid après condensation de la vapeur d'eau était de 25 mm. 5, ce qui, déduction faite de la tension maxima de la vapeur d'eau, représentait une pression à froid de 10 mm. 5, ce qui a permis de calculer la pression correspondante 511 mm. 5 à 250°.

TABLEAU XXXI

t	s	P' mm.	c	K_1	K_2	K_3
0	—	—	—	—	—	—
24 m.	4,4	678	0,236	0,00487	0,0129	0,0149
29	4,95	666	0,276	0,00480	0,0129	0,0153
39	5,95	648,5	0,338	0,00460	0,0131	0,0164
44	6,25	640,5	0,367	0,00451	0,0132	0,0170
53	6,9	628	0,415	0,00438	0,0133	0,0184
1 h.	7,35	619,5	0,447	0,00429	0,0135	0,0187
3 h. 19	11,25	544	0,787	0,00337	0,0186	0,0529
3 h. 26	11,4	541	0,802	0,00341	0,0197	0,0595
3 h. 48	11,6	537	0,823	0,00330	0,0204	0,0678
4 h. 04	11,8	533	0,864	0,00355	0,0254	0,106
4 h. 40	12,15	526	0,882	0,00331	0,0267	0,127
4 h. 45	12,15	526	0,882	0,00326	0,0262	0,124
6 h. 15	12,6	517,5	0,930	0,00308	0,0354	0,271
6 h. 23	12,65	516,5	0,935	0,00310	0,0378	0,308
6 h. 31	12,7	515,5	0,941	0,00315	0,0408	0,366
7 h. 31	12,8	513,5	0,952	0,00292	0,0440	0,480
7 h. 52	12,9	511,5	0,964	0,00306	0,0559	0,805

La masse de gaz tonnant mis en expérience est un peu plus grande que dans la précédente (758 mm. au lieu de 735) ; les résultats, cette fois, sont sensiblement de même ordre que dans la précédente : par exemple, actuellement la concentration en eau 0,787 est atteinte en 3 h. 19 alors que dans la précédente, elle était de 0,781 après 3 h. 36 et que, dans la première, la concentration 0,783 était atteinte après 1 h. 10 seulement : les résultats obtenus pour les autres concentrations en eau sont de même ordre, l'activité du catalyseur a donc assez peu varié entre la seconde et la troisième expérience.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE A 250° SUR CuO (EXP. N $^{\circ}$ V).

mm.

Pression atmosphérique pendant l'expérience A = 768

Pression initiale du gaz tonnant sec à la température ambiante $P_0 = 403$

Pression de ce gaz calculée à 250° $P_1 = 717$

Pression limite finale correspondant à la combinaison totale = 478

La disposition du tableau XXXII est la même que précédemment.

TABLEAU XXXII

t	s	P'	c	K_1	K_2	K_3
		mm.				
0	—	—	—	—	—	—
11	3,7	696,5	0,059	0,00240	0,00569	0,0059
17	4,75	677	0,118	0,00321	0,00788	0,0084
21	5,4	664,5	0,158	0,00335	0,00894	0,0098
28	6,25	648	0,213	0,00371	0,00966	0,0100
39	7,35	627	0,287	0,00377	0,0103	0,0124
45	7,75	619	0,317	0,00367	0,0103	0,0127
2h.51	12,6	525	0,731	0,00333	0,0159	0,0375
3 04	12,8	521	0,752	0,00384	0,0165	0,0415
3 34	13,15	515	0,784	0,00311	0,0170	0,0478
3 52	13,3	511,5	0,803	0,00303	0,0176	0,0534
5 41	14,0	497,5	0,882	0,00272	0,0219	0,102
6 16	14,15	494,5	0,900	0,00266	0,0240	0,132
7 28	14,35	491	0,940	0,00273	0,0342	0,302

Pression à froid après condensation de la vapeur d'eau = 34 mm. 5 ce qui, déduction faite de la tension maxima de la vapeur d'eau, représente une pression à froid de 20 mm. et à 250° de 490 mm.

On remarquera que la concentration 0,784 est encore atteinte après 3 h. 52 ce qui est toujours du même ordre de grandeur que dans les expériences immédiatement précédentes.

On trouvera sur la figure 14 les courbes II, III, IV, V représentatives de la variation de la concentration en

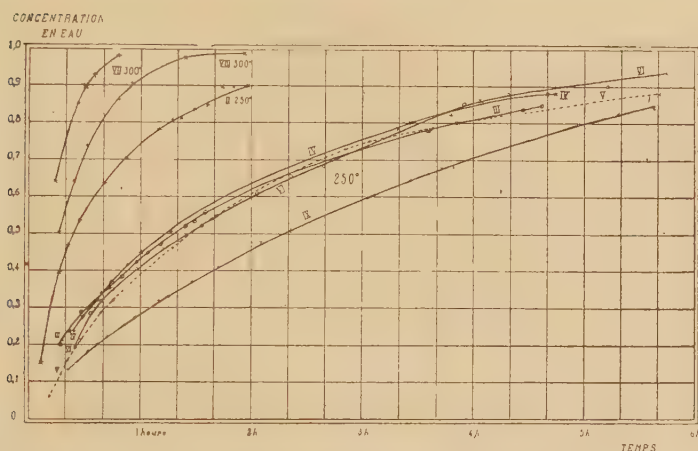


Figure 14. — Variation de la concentration en eau en fonction du temps pour les différentes expériences.

eau en fonction du temps, respectivement pour les différentes expériences à 250°.

Les courbes III, IV et V sont assez voisines entre elles et très différentes de la courbe II correspondant à une activité beaucoup plus grande du catalyseur.

Il a paru intéressant, l'activité du catalyseur ayant notablement diminué depuis l'expérience préliminaire à 300°, d'étudier de nouveau la réaction à 300° on pouvait en effet espérer, et c'est ce qui a eu lieu, que la

réaction serait devenue mesurable bien que plus rapide qu'à 250° , cette rapidité plus grande ayant l'avantage de diminuer la durée de l'expérience et par suite l'influence toujours possible du temps sur la déformation lente du manomètre de verre.

Ces expériences ont été faites à l'Institut de Chimie Appliquée après un nouveau réglage du même appareil : dans ces conditions, une nouvelle expérience a été faite à 250° sur le catalyseur afin d'en comparer les résultats aux expériences précédentes.

CINQUIÈME EXPÉRIENCE A 250° SUR CuO (EXP. N° VI).

	mm. —
Pression atmosphérique pendant l'expé- rience	A = 752
Pression initiale du gaz tonnant sec à la température ambiante	$P_0 = 433,5$
Pression de ce gaz calculée à 250° . . .	$P_1 = 771$
Pression limite correspondant à la com- binaison totale	= 514

La disposition du tableau XXXIII est la même que dans les précédentes.

Pression à froid après condensation de la vapeur d'eau 15 mm. 5 inférieure de 0 mm. 5 à la tension maxima de la vapeur d'eau à la température ambiante.

On voit, aussi bien par ce tableau où la concentration en eau 0,781 est atteinte en 3 h. 35, que sur la courbe VI de la figure 14 précédente que les résultats

TABLEAU XXXIII

t	s	P' mm.	c	K_1	K_2	K_3
0	—	—	—	—	—	—
25	3,4	687,5	0,193	0,00373	0,0096	0,0107
33	4,05	675	0,284	0,00439	0,0120	0,0144
39	4,55	665,5	0,317	0,00470	0,0119	0,0147
45	5,0	657	0,347	0,00441	0,0118	0,0149
58	5,8	642	0,402	0,00386	0,0116	0,0155
1 h.12	6,55	627,5	0,457	0,00370	0,0120	0,0170
1 21	6,95	623	0,475	0,00345	0,0112	0,0162
1 33	7,4	611,5	0,521	0,00344	0,0117	0,0180
2 03	8,45	591	0,609	0,00331	0,0127	0,0225
2 21	9,0	580,5	0,656	0,00329	0,0136	0,0266
2 39	9,3	575	0,683	0,00314	0,0136	0,0282
3 35	10,35	554,5	0,781	0,00307	0,0164	0,0462
3 55	11,1	540,5	0,853	0,00354	0,0247	0,0963
4 19	11,35	535,5	0,880	0,00355	0,0283	0,132
5 13	11,55	531,5	0,901	0,00321	0,0291	0,162
5 46	11,85	526	0,941	0,00355	0,0459	0,412
6 16	12,05	522	0,953	0,00353	0,0542	0,604
6 56	12,25	518	0,976	0,00389	0,0576	2,08
7 01	12,3	517	0,983	0,00420	0,137	4,11
8 04	12,5	513,5	>1,0			

obtenus à 250° avec le nouveau montage sont de même ordre que précédemment.

Il fut alors procédé aux expériences à 300°.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE A 300° SUR CuO (EXP. N° VII).

Pression atmosphérique pendant l'expé-
rience A = 749

Pression initiale du gaz tonnant sec à la
température ambiante $P_0 = 383,5$

Pression de ce gaz calculée à 300° . . . $P_1 = 750$
 Pression limite finale correspondant à la
 combinaison totale $= 500$

La disposition du tableau XXXIV est la même que précédemment.

TABLEAU XXXIV

t	s	P' mm.	c	K_1	K_2	K_3
0	—	—	—	—	—	—
14	10,15	568	0,641	0,0318	0,128	0,241
26	12,45	526	0,852	0,0319	0,221	0,858
30	12,9	518	0,896	0,0327	0,287	1,52
35	13,25	512	0,930	0,0330	0,379	2,90
48	13,75	503	0,980	0,0362	1,14	32,1
1 h.	13,95	499	> 1			
1	14	44,0	498			
1	32	13,95	499			

Après refroidissement et condensation de l'eau formée, la pression trouvée était légèrement inférieure à la tension maxima de la vapeur d'eau.

La courbe de variation de la concentration en eau en fonction du temps est représentée en VII sur la figure 14 (page 103) pour cette expérience : on voit combien la réaction est plus rapide qu'à 250° : elle était complète en moins d'une heure.

Une autre expérience a été faite ensuite à 300° pour vérifier si les résultats ainsi trouvés se répéteraient.

TROISIÈME EXPÉRIENCE A 300° SUR CuO (EXP. N° VIII).

	mm.
Pression atmosphérique pendant l'expé- rience	$\Lambda = 750,5$
Pression initiale du gaz tonnant sec à la température ambiante	$P_0 = 391$
Pression de ce gaz calculée à 300° . . .	$P_1 = 717$
Pression limite correspondant à la com- binaison totale	$= 478$

TABLEAU XXXV

t	s	P'	c	K_1	K_2	K_3
—	—	mm.	—	—	—	—
0	—	—	—	—	—	—
7	3,8	683,5	0,237	0,0168	0,044	0,051
16	7,85	611	0,502	0,0189	0,063	0,095
24	9,65	578,5	0,613	0,0186	0,075	0,143
31	10,75	558,5	0,738	0,0190	0,091	0,219
48	12,1	534	0,863	0,0180	0,131	0,545
55	12,55	526	0,907	0,0188	0,177	1,04
1 h. 24	13,25	513,5	0,978	0,0197	0,529	12,3
1 46	13,35	511,5	0,989	0,0185	0,848	39,0

Après refroidissement et condensation de l'eau formée, le pression étant de 16 m., sensiblement égale à la tension maxima de la vapeur d'eau ; la réaction étant donc totale.

La courbe représentative des concentrations en eau en fonction du temps, courbe VIII, figure 14, page 157, montre immédiatement, qu'à 300° la combinaison avait été, cette fois-ci beaucoup moins rapide que la précédente ; ici, la concentration 0,613 n'est atteinte qu'après 24 minutes, alors que dans la précédente la concentra-

tion 0,641 était obtenue après 14 minutes seulement ; l'augmentation de la température aurait donc pour effet de diminuer l'activité du catalyseur ; pour s'en rendre compte, une nouvelle expérience fut faite encore, à 250° cette fois.

SIXIÈME EXPÉRIENCE A 250° SUR CuO (EXP. N° IX)

	mm.
Pression atmosphérique pendant l'expérience	A = 754
Pression initiale du gaz tonnant sec à la température ordinaire	P ₀ = 415,3
Pression de ce gaz calculée à 250°	P ₁ = 739
Pression limite finale correspondant à la combinaison totale	= 493

TABLEAU XXXVI

<u>t</u>	<u>s</u>	<u>P</u>	<u>c</u>	<u>K₁</u>	<u>K₂</u>	<u>K₃</u>
		mm.				
0	—	—	—	—	—	—
21	3,2	693,5	0,134	0,00290	0,0719	0,00773
26	3,55	686,5	0,153	0,00277	0,0695	0,00757
32	4,05	677	0,183	0,00274	0,0701	0,00779
37	4,35	671,5	0,201	0,00263	0,0680	0,00766
42	4,65	665,5	0,224	0,00258	0,0675	0,00771
57	5,45	650,5	0,272	0,00242	0,0656	0,00778
1 h. 10	6,1	638	0,317	0,00236	0,0662	0,00816
1	15 6,3	634,5	0,329	0,00232	0,0655	0,00815
1	28 6,85	624	0,369	0,00227	0,0664	0,00838
1	42 7,4	613,5	0,409	0,00224	0,0679	0,00914
2	05 8,25	597	0,476	0,00224	0,0726	0,0106
2	21 8,65	589,5	0,507	0,00217	0,0730	0,0110
3	26 10,25	558,5	0,646	0,00219	0,0886	0,0170
3	43 10,6	552	0,678	0,00224	0,0944	0,0194
5	19 12,1	523	0,826	0,00238	0,149	0,0302
5	38 12,25	520	0,842	0,00237	0,158	0,0378
6	8 12,55	514,5	0,872	0,00242	0,185	0,0316
6	36 12,85	508,5	0,907	0,00262	0,246	0,145

La pression à froid après condensation de l'eau formée était de 63 mm. ce qui, déduction faite de la tension maxima de la vapeur d'eau représente 44mm.5 et correspond à une pression, à 250°, de 519 mm. légèrement supérieure à celle calculée différemment.

On voit par la courbe IX, figure 14, p. 157, des concentrations en eau en fonction du temps, que l'activité du catalyseur est notablement moindre dans cette expérience que dans celles faites précédemment à 250°.

Ainsi donc, la diminution d'activité catalytique, constatée entre les deux expériences consécutives à 300°, se retrouve encore nettement dans une expérience suivante, et à 250° cette fois.

Cette expérience, la dernière avec l'appareil à manomètre de verre, a été faite le 29 juillet 1914.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — DÉTERMINATION DE L'ORDRE DE LA RÉACTION. — On classe habituellement les différentes réactions chimiques en réactions unimoléculaires, bi, trimoléculaires, etc., selon le nombre d'espèces de molécules qui interviennent à la fois dans la réaction.

Dans les réactions pratiquement irréversibles, comme la combinaison du gaz tonnant aux basses températures, dans le cas où une seule espèce de molécule intervient, si a est le nombre initial de ces molécules et x le nombre de ces molécules déjà transformées à l'instant t on aura à chaque instant :

$$\frac{dx}{dt} = K'(a - x).$$

En d'autres termes, la vitesse de réaction $\frac{dx}{dt}$ sera à chaque instant proportionnelle au nombre de molécules non encore transformées, autrement dit à la masse active.

Dans le cas où deux sortes de molécules interviennent, a étant le nombre initial de molécules de première sorte et b celui des molécules de deuxième sorte, et x le nombre de molécules transformées, résultant de leur combinaison, à l'instant t on aura à chaque instant.

$$\frac{dx}{dt} = K''(a-x)(b-x).$$

La vitesse de réaction est dans ce cas proportionnelle aux produits des masses actives des deux sortes de molécules.

De même, dans une réaction où trois sortes de molécules interviennent a , b et c étant le nombre initial de chaque sorte de molécule, on aura :

$$\frac{dx}{dt} = K'''(a-x)(b-x)(c-x).$$

Là encore, la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des masses actives.

Dans ces formules, au lieu du nombre inconnu des molécules, il revient au même de considérer les concentrations initiales que nous appellerons encore a , b , c ; x étant alors la concentration de la partie transformée à l'instant considéré.

Dans le cas où la concentration initiale de chacune des espèces de molécules est la même, et c'était le cas

avec le gaz tonnant, on a $a=b=c$, les expressions précédentes se simplifient et l'on a

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = K' (a-x)$$

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = K'' (a-x)^2$$

$$(3) \quad \frac{dx}{dt} = K''' (a-x)^3$$

L'intégration de ces équations différentielles a été déjà effectuée et l'on sait que l'on a respectivement les valeurs des constantes de vitesse K' , K'' et K''' , en tenant compte de ce que pour $t=0$, $x=0$ par les formules

$$(1) \quad K' = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{a}{a-x}$$

$$(2) \quad K'' = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

$$(3) \quad K''' = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$$

Il suffit donc de calculer les valeurs K' , K'' , K''' aux divers instants d'une expérience et de voir lequel de ces coefficients de vitesse reste constant pour savoir si la réaction a lieu selon un mode uni, bi ou trimoléculaire.

Comme, avec le gaz tonnant, deux molécules d'hydrogène s'unissent à une molécule d'oxygène pour donner deux molécules d'eau, il semblerait *a priori* que la réaction doive se passer selon un mode trimoléculaire, mais, d'une façon générale, l'expérience montre que la plupart des réactions ainsi étudiées sont d'un ordre inférieur à celui que l'on pouvait prévoir et, de plus, avec le gaz tonnant en présence d'un catalyseur d'ordre

chimique, tel que CuO , où la réaction se fait par réductions et oxydations successives, une réaction d'ordre inférieur ne serait pas pour surprendre.

Si l'on admet pour simplifier, et cela est exact à fort peu de chose près, que le gaz tonnant employé était pur, la concentration initiale en gaz tonnant était égale à l'unité; dans les tableaux précédemment donnés des différentes expériences on trouvera, déduite de la pression, la concentration c en eau à chaque instant; la concentration (rapport de la pression partielle à la pression totale) en gaz tonnant restant sera donc $1 - c$ et la concentration, égale, pour les trois sortes de molécules sera alors de $\frac{1-c}{3}$ on aura donc, suivant le cas

$$(1) \quad \frac{dc}{dt} = K' \frac{1-c}{3} = \frac{K'}{3} (1-c)$$

$$(2) \quad \frac{dc}{dt} = K'' \left(\frac{1-c}{3} \right)^2 = \frac{K''}{9} (1-c)^2$$

$$(3) \quad \frac{dc}{dt} = K''' \left(\frac{1-c}{3} \right)^3 = \frac{K'''}{27} (1-c)^3$$

Comme, en l'espèce, il s'agit, non de déterminer en valeur absolue les coefficients de vitesse K' , K'' , K''' ceux-ci dépendant d'ailleurs essentiellement du pouvoir catalytique propre de l'échantillon de catalyseur employé, mais de vérifier leur degré de constance, on peut poser pour simplifier les équations suivantes :

$$(1) \quad \frac{dc}{dt} = K_1 (1-c)$$

$$(2) \quad \frac{dc}{dt} = K_2 (1-c)^2$$

$$(3) \quad \frac{dc}{dt} = K_3 (1-c)^3$$

Et l'on aura à vérifier la constance des expressions

$$(1) \quad K_1 = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{1}{1-c}$$

$$(2) \quad K_2 = \frac{1}{t} \frac{c}{1-c}$$

$$(3) \quad K_3 = \frac{1}{t} \frac{c(2-c)}{2(1-c)^2}$$

Ce sont ces valeurs K_1 K_2 K_3 qui ont été calculées et que l'on trouvera dans les tableaux précédemment donnés. Pour ce qui est de K_1 on n'a pas calculé le logarithme népérien mais le logarithme décimal qui n'en diffère que par un coefficient ; la constance de K_1 n'en est pas affectée.

Il faut remarquer tout d'abord que ces formules ne sont rigoureusement applicables que dans le cas de réactions homogènes, où la composition reste toujours égale dans toute la masse : il est évident que dans le cas du gaz tonnant en présence d'un catalyseur la réaction est partiellement hétérogène, la réaction ayant seulement lieu à la surface du catalyseur ; la concentration en gaz actif qu'il y aurait lieu de considérer serait, celle, inconnue, au voisinage du catalyseur et non la concentration moyenne que donne la pression ; toutefois la différence entre ces deux valeurs sera d'autant plus faible que les dimensions de l'appareil seront plus petites et que la vitesse de réaction sera moins grande, ce qui amène une composition plus homogène du gaz.

L'appareil employé était de faibles dimensions, la plus grande ne dépassant pas 8 centimètres, les vitesses

de réactions, sauf tout au début, étaient assez peu rapides et les différences périodiques de températures, dues aux difficultés de régulation, favorisaient une meilleure homogénéité du gaz en expérience; il faut remarquer également que la diffusion entre gaz est rapide et croît rapidement avec l'augmentation de la température.

Il y a un autre facteur, des plus importants, qui influe sur la vitesse de réaction; c'est très évidemment ce qu'on peut appeler le pouvoir catalytique de l'échantillon; les coefficients de vitesse K_1 , K_2 , K_3 , en dépendent étroitement et ne peuvent rester constants, indépendamment de toute idée théorique sur le nombre de molécules qui interviennent, qu'autant que ce pouvoir catalytique ne subit pas de modification; aussi a-t-on employé dans toutes ces expériences le même échantillon de CuO et celui-ci avait été obtenu, comme il a été dit, par calcination du sulfate à 930° , dans l'intention d'éliminer ainsi l'influence du degré de cuisson que l'étude du kaolin avait mise en évidence.

S'il n'y avait aucune modification dans l'activité de l'échantillon, quelque puisse être la loi de variation de la concentration en eau en fonction du temps, les courbes relatives aux expériences successives à la même température auraient dû être superposables, dans les limites du degré de précision des expériences.

Or la figure 14, page 157, montre immédiatement que pour une même température les courbes des concentrations en eau en fonction du temps ne sont nullement superposables, principalement au début.

Par exemple, la 1^{re} expérience à 250° (Exp. II) est très nettement distincte des suivantes III, IV, V, VI faites successivement à la même température dont les courbes représentatives sont beaucoup plus voisines (voir fig. 14) il y a eu là une diminution très notable de l'activité du catalyseur, attribuable vraisemblablement, malgré la forte cuisson initiale, à l'effet de la température sur l'état physique du catalyseur : les deux expériences suivantes VII et VIII faites ensuite en élevant la température de réaction à 300° montrent de nouveau, entre elles d'une part, et surtout avec la première expérience à 300° (Exp. I) un écart sérieux, correspondant à une diminution importante du pouvoir catalytique, et ensuite une expérience de contrôle (IX) faite de nouveau à 250° montre que le catalyseur avait subi une nouvelle et importante diminution d'activité depuis les expériences précédentes à cette même température de réaction de 250°.

Ainsi donc, il y a diminution évidente d'activité du catalyseur d'une expérience à l'autre, à une même température, surtout après la première expérience à cette température.

Cette diminution d'activité catalytique existe également, dans une mesure difficile à apprécier, pendant l'expérience elle-même et par conséquent les coefficients de vitesse K_1 , K_2 et K_3 qui peuvent être considérés comme proportionnels à ce pouvoir catalytique, se trouvent donc systématiquement diminués d'une façon continue en fonction du temps.

Il faut donc tenir compte, tout au moins du sens, de

cette variation du pouvoir catalytique sur les coefficients de vitesses K_1 , K_2 et K_3 pour discuter les résultats obtenus.

Les valeurs de K_1 , K_2 , K_3 , calculées comme il a été dit, ont déjà été données dans les tableaux précédents pour chacune des expériences : l'étude de ces tableaux montre aussitôt que très évidemment K_1 varie sensiblement moins que K_2 et surtout que K_3 .

Voici le tableau récapitulatif XXXVII qui servira à comparer l'amplitude de ces variations.

On trouvera dans la première colonne le numéro d'ordre de l'expérience, dans la seconde la température de réaction, dans les 3^e, 4^e et 5^e respectivement pour chacun des coefficients K_1 , K_2 , K_3 la valeur du rapport $\frac{K_{\text{maximum}}}{K_{\text{minimum}}}$ pour chacune de ces expériences : ce rapport devrait être égal à l'unité dans le cas où le coefficient de vitesse considéré serait bien une constante et à condition également qu'il n'y eût ni erreur d'expérience, ni variation du pouvoir catalytique. La grandeur de ce rapport donne une idée assez exacte du degré de variation de ces coefficients.

On le voit, le rapport $\frac{K_{\text{max.}}}{K_{\text{min.}}}$ est toujours plus faible pour K_1 que pour K_2 et surtout que pour K_3 et ce rapport K_1 tend à diminuer avec les expériences successives à la même température : il est particulièrement faible pour les expériences à 300°.

On a donné, de plus, dans la dernière colonne du tableau précédent pour le coefficient de vitesse K_1 , le

TABLEAU XXXVII

N°	Température	Valeur de $\frac{K \text{ max.}}{K \text{ min.}}$ pour			Valeur moyenne de K_1
		K_1	K_2	K_3	
II	250	1,61	2,06	7,7	0,0111
III	250	2,49	2,84	21,2	0,00457
IV	250	1,67	4,33	54,0	0,00395
V	250	1,41	4,31	35,9	0,00322
VI	250	1,53	14,2	385,	0,00388
VII	300	1,14	9,7	133,	0,03400
VIII	300	1,09	13,4	410,	0,01880
IX	250	1,33	3,76	18,8	0,00253

plus constant, sa valeur moyenne $\frac{K \text{ max.} + K \text{ min.}}{2}$: cette

valeur qui dépend, comme tous les coefficients de vitesse du pouvoir catalytique de l'échantillon, devrait rester constante, même si K_1 variait, à condition toutefois que la loi de variation de K_1 reste toujours la même : la variation de cette moyenne permet donc de suivre la variation du pouvoir catalytique, au moins d'une façon approximative, d'une expérience à l'autre.

La valeur moyenne de K_1 dans l'expérience II est très nettement supérieure à celles des expériences III, IV, V, où elle décroît plus lentement : dans l'expérience VI, on constate par contre une légère augmentation : cette expérience était la première de la seconde série et cette augmentation pourrait être attribuée à l'influence, sur le catalyseur d'un repos de deux mois et demi ; par contre, l'expérience IX faite également à 250° mais après deux catalyses successives à 300° montre de

nouveau une importante diminution du pouvoir catalytique.

Ainsi donc, la variation de la valeur moyenne de K_1 montre la variation du pouvoir catalytique de l'échantillon et, réciproquement, la diminution du pouvoir catalytique entraîne la diminution des coefficients de vitesse K_1 , K_2 et K_3 . Cette diminution, qui se trouve exprimée pour K_1 par sa valeur moyenne pour les expériences successives, se produit sans doute pendant le cours même d'une expérience : par conséquent, quand bien même la réaction serait d'une façon rigoureuse soit uni, soit bi, soit trimoléculaire, le coefficient de vitesse correspondant K_1 , K_2 ou K_3 qui dépend du pouvoir catalytique ne saurait être constant, mais décroîtra d'une façon continue, d'ailleurs inconnue, en fonction du temps, comme le pouvoir catalytique.

Si maintenant nous étudions, dans les tableaux précédemment donnés, la façon dont varient K_1 , K_2 et K_3 au cours d'une même expérience on remarque aussitôt qu'alors que K_1 diminue généralement d'une façon continue depuis le début jusqu'à la fin de l'expérience, K_2 et K_3 au contraire ont une tendance à augmenter en fonction du temps, principalement en fin d'expérience.

Or ce que l'on observe est la résultante de deux facteurs : l'effet du facteur « diminution du pouvoir catalytique » étant de diminuer en cours d'expérience les coefficients de vitesse, comme, en définitive, K_2 et K_3 augmentent en cours d'expérience, s'il n'y avait pas cette cause de diminution, l'augmentation constatée n'en serait que plus sensible. Pour K_1 , au contraire, la

diminution constatée en fonction du temps pendant l'expérience provient, pour une part tout au moins, de la diminution de l'activité catalytique ; quant à savoir si, sans cette dernière, K_1 serait réellement une constante, les mesures que nous possédons de la variation du pouvoir catalytique et de celle du coefficient K_1 ne sont pas suffisamment précises pour qu'on puisse l'affirmer : elles semblent toutefois être du même ordre de grandeur.

CONCLUSIONS

1° L'oxyde de cuivre provoque à 250° la combinaison du gaz tonnant.

2° La combinaison, dans ces conditions, est pratiquement totale : on ne constate aucun « faux équilibre ».

3° La combinaison se faisant d'une façon continue, il y a réductions puis oxydations alternatives et non successives.

4° Le pouvoir catalytique d'un échantillon de CuO , même préalablement calciné à 950°, diminue d'une expérience à l'autre sous l'influence de la température.

5° La réaction n'a pas lieu selon un mode bi ou trimoléculaire : elle se passe, selon toute vraisemblance, suivant un mode unimoléculaire, la vitesse de réaction étant à chaque instant proportionnelle à la concentration en gaz tonnant non encore combiné : la diminution du pouvoir catalytique pendant le cours d'une expérience empêche la vérification rigoureuse de cette proportionnalité.

CONCLUSIONS

Ce qui, en grande partie, fait la difficulté de ces recherches, c'est, outre l'emploi de méthodes opératoires délicates, la variation d'activité d'un même échantillon de catalyseur pendant des expériences successives : c'est à ce manque de stabilité du catalyseur qu'il faut attribuer les insuccès antérieurs dans l'étude de la combinaison du gaz tonnant entre 200° et 500° : à ces températures, en effet, il semble que la combinaison ne se produise que selon un mode catalytique : notamment dans la méthode du tube scellé, si souvent employée, le tube même servait de catalyseur et le pouvoir catalytique en variait, non seulement d'un tube à l'autre, mais pour un même tube, selon le traitement subi d'où des divergences considérables dans les résultats obtenus.

L'emploi d'une enveloppe, catalytiquement inactive, a permis d'étudier l'action du catalyseur lui-même d'une façon précise et a aussitôt mis en évidence la variation d'activité d'un même échantillon selon les traitements subis : on a pu mesurer tout au moins l'ordre de grandeur de ce phénomène de variation et ensuite, celui-ci étant connu, mesurer tout au moins

d'une façon approchée l'influence des autres facteurs.

Cette étude donne également des renseignements intéressants sur le corps stable en présence du gaz tonnant à diverses températures et aussi sur le mode de catalyse, physique ou chimique, le plus probable : l'oxyde de cuivre, par exemple, apparaît comme un catalyseur d'ordre chimique, le nickel et son oxyde comme des catalyseurs d'ordre surtout physique, l'oxyde de fer Fe_2O_3 comme un catalyseur d'ordre physique.

Cette étude a également permis d'élucider l'ordre de la réaction du gaz tonnant en présence d'un catalyseur d'ordre chimique, l'oxyde de cuivre : la réaction, autant que le permet la variation d'activité de l'échantillon, a été trouvée d'ordre unimoléculaire : ce point est intéressant : Bodenstein, opérant sur un catalyseur d'ordre physique, la porcelaine, ayant conclu, dans ce cas, à une réaction d'ordre trimoléculaire.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Equilibres en milieu homogène.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 octobre 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

